

UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

UNIDAD DE POSGRADO

**Influencia de la velocidad de enfriamiento sobre las
propiedades estructurales y electrónicas de nano-hilos
mono-metálicos de Ag y Cu**

TESIS

Para optar el Grado Académico de Magíster en Física con
mención en Física del Estado Sólido

AUTOR

Gustavo Cuba Supanta

ASESOR

Carlos Vladimir Landauro Sáenz

Lima – Perú

2014

**Influencia de la velocidad de enfriamiento
sobre las propiedades estructurales y
electrónicas de nano-hilos
mono-metálicos de
Ag y Cu**

Gustavo Cuba Supanta

Tesis de Maestría
Facultad de Ciencias Físicas
Universidad Nacional Mayor de San Marcos
Lima, Perú

presentada por
Gustavo Cuba Supanta

Lima, marzo de 2014

Asesor de Tesis: Dr. Carlos V. Landauro Sáenz

Índice general

Lista de símbolos usados	XV
Lista de Abreviaturas	XVI
Resumen	XVIII
Abstract	XX
1. Introducción	1
2. Nanoestructuras unidimensionales: nano-hilos	5
2.1. La naturaleza del nanomundo	5
2.2. Técnicas de síntesis en nano-hilos	6
2.2.1. Crecimiento de nano-hilos por fase gaseosa	7
2.2.2. Crecimiento de nano-hilos por fase líquida	11
2.2.3. Otros procesos de síntesis	13
2.3. Modelamiento: método de simulación	13
2.3.1. Simulación de dinámica molecular	14
2.4. Propiedades de los nano-hilos	17
2.4.1. Propiedades estructurales	17
2.4.2. Propiedades mecánicas	18
2.4.3. Propiedades electrónicas	19
2.4.4. Propiedades ópticas	20
2.4.5. Propiedades magnéticas	21
2.4.6. Propiedades vibracionales	22
3. Conceptos básicos	25
3.1. Estructura atómica	25
3.1.1. Orden y desorden estructural	25
3.1.2. Potenciales interatómicos	26
3.1.3. Curva calorífica	30
3.1.4. Función de correlación de pares	32
3.1.5. Técnica de análisis de pares	33

3.2. Estructura electrónica	36
3.2.1. Hamiltoniano <i>Tight-Binding</i>	38
3.2.2. Densidad de estados electrónicos	39
3.2.3. Número y razón de participación	40
3.2.4. Estadística de separación de niveles electrónicos	42
4. Resultados en nano-hilos de plata	47
4.1. Detalles previos	47
4.2. Preparación de muestras de plata	48
4.3. Discusión e interpretación de resultados	50
4.3.1. Propiedades estructurales	51
4.3.2. Propiedades electrónicas	62
4.4. Conclusiones del capítulo	69
5. Resultados en nano-hilos de cobre	71
5.1. Preparación de muestras de cobre	71
5.2. Discusión e interpretación de resultados	74
5.2.1. Propiedades estructurales	74
5.2.2. Propiedades electrónicas	82
5.3. Conclusiones del capítulo	89
6. Conclusiones y perspectivas	91
6.1. Conclusiones	91
6.2. Perspectivas	93
A. Complementos de las propiedades de los nano-hilos de plata y cobre	95
A.1. Cantidades estructurales	95
A.1.1. Proceso de calentamiento	95
A.1.2. Proceso de enfriamiento	97
A.2. Cantidades electrónicas	99
B. Condiciones de frontera y procesos de relajación en nano-hilos mono-metálicos	103
B.1. Influencia de las condiciones de frontera periódicas en nano-hilos de plata	103
B.2. Influencia de los procesos de relajación en nano-hilos de plata y oro	105
C. Un modelo teórico para nano-hilos	109
D. Complementos del método de simulación	113
Bibliografía	117
Agradecimientos	126

Índice de figuras

2.1.	Imagen SEM de los dispositivos basados en NHs de WO_3 , donde los electrodos exteriores están etiquetados del 1 al 16 con un espaciado entre ellos de $4\ \mu\text{m}$. Imagen tomada de la referencia [Chou 07].	7
2.2.	(a) Mecanismo VLS para el crecimiento de NHs incluyendo tres escenarios; (I) aleación, (II) nucleación y (III) crecimiento axial, los cuales son proyectados en el diagrama de fases binaria Au-Ge. (b) Se muestra la composición y evolución de la fase durante el proceso de crecimiento. Imágenes tomadas de la referencia [Xia 03]. (c-h) Imágenes TEM secuenciales del crecimiento de NHs sobre <i>nanoclusters</i> de Au, en un sustrato de Cu, ilustrando los pasos en (a). Imágenes tomadas de la referencia [Wu 01].	8
2.3.	(A) Ablación laser con fotones de energía $h\nu$ en el material $\text{Si}_{1-x}\text{Fe}_x$. (B) Condensación del vapor caliente <i>nanoclusters</i> mediante colisiones con el gas. (C) Crecimiento de los <i>nanoclusters</i> de Si-Fe al saturarse con Si, siempre y cuando exista reactivos de Si disponibles. (D) Culminación del crecimiento al solidificarse la reacción caliente de Si-Fe. (E) Imagen TEM de la producción de NHs por ablación, con una barra de escala de $100\ \text{nm}$. Imágenes tomadas de la referencia [Morales 98]	9
2.4.	(a) Difractograma de XRD de NHs de ZnO. Los picos indexados corresponden a la estructura típica hexagonal <i>wurtzite</i> (gráfica tomada de la referencia [Umar 05]). (b) Imagen SEM de NHs de ZnO alineados en la orientación c y con forma hexagonal (imagen tomada de la referencia [Fang 07].	11
2.5.	(a) XRD del crecimiento de NHs de MgO sobre un sustrato MgO (100). (b) Imagen TEM y dentro de ella un patrón de difracción del NH MgO. (c) Imagen TEM de alta resolución mostrando la red cristalina del NH de MgO. Imágenes tomadas de la referencia [Lei 07].	12
2.6.	Nanoestructuras generadas mediante DM como los NHs (a) y (b), nano-tubo (c), NP (d), grafeno (e) y nanocristales (f).	14
2.7.	Algoritmo estandar para la simulación de dinámica molecular.	16
2.8.	Variaciones de la energía de enlace respecto a la longitud y radio que poseen las estructuras óptimas de NHs de Ni (a) (gráfica tomada de la referencia [Zhang 04]), de Al (b) y Pb (c) (gráficas tomadas de la referencia [Gülseren 98]), respectivamente.	18

2.9.	(a) Variaciones de la curva de tensión mecánica (σ) versus la deformación (ε) para diferentes tamaños de la sección transversal del hilo. (b) Diagrama del módulo de <i>Young</i> como función de la sección transversal del NHs de Cu. Gráficas tomadas de la referencia [Wu 06].	18
2.10.	(a) Secciones transversales de NHs de Ge, para tres direcciones. (b) Diagrama de la dependencia del <i>gap</i> con el diámetro de NHs de Ge. Imágenes editadas de la referencia [Medaboina 07].	19
2.11.	Perfil de la densidad de estados electrónicos (EDOS) como función del diámetro (entre paréntesis) del NH de Au: para valores pequeños tenemos picos discretos y conforme aumenta el tamaño del NH la EDOS va tomando la forma del <i>bulk</i> (línea punteada). Gráficas tomadas de la referencia [Wang 01a].	20
2.12.	Espectros de fotoluminiscencia (FL) sobre tres NHs de GaAs a temperatura ambiente. Los picos máximos de FL en (a), (b) y (c) son 752, 794 y 836nm, respectivamente. Dentro de (a) se muestra una imagen de FL total integrada para 10s con escala de 2 μ m. Gráficas tomadas de la referencia [Duan 00].	21
2.13.	La EDOS para espines mayoritarios y minoritarios de electrones <i>sp</i> y <i>d</i> para NHs de Rh trigonal (R3), tetragonal (R4), pentagonal (R5), hexagonal (R6) y de doble núcleo (R2). Gráficas tomadas de la referencia [Wang 03b].	22
2.14.	(a) Densidad de estados vibracionales (VDOS) de NHs de Au para diámetros desde 0.5 hasta 3 nm (A1-A9), donde A9 tiene un comportamiento tipo <i>bulk</i> (gráficas tomadas de la referencia [Wang 01a]). (b) VDOS para NHs de Ni (línea sólida), la línea discontinua es para modos de vibración a lo largo del eje del hilo, y la línea punteada, del cuadro inferior izquierdo, es para el <i>bulk</i> de Ni (gráficas tomadas de la referencia [Zhang 04]).	23
3.1.	Ilustración en dos dimensiones del teselado o embaldosado del espacio a través de distintas celdas unitarias. (a) estructura ordenada y periódica de una celda hexagonal, (b) estructura aperiódica con dos celdas poligonales regulares (teselado de Penrose), y (c) estructura desordenada sin celda unitaria definida.	26
3.2.	Diversas formas de estructuras respecto al tamaño y número de átomos para el estudio de nanomateriales en la actualidad.	27
3.3.	Curvas caloríficas calculadas para los procesos de calentamiento y enfriamiento de un <i>bulk</i> con 1372 átomos de (a) plata y (b) cobre. Se puede apreciar la curva típica de histéresis que se forma al calentar-enfriar el sistema bajo estudio.	31
3.4.	Esquema del empleo de κ sobre un NH de Ag en estado líquido. El valor de κ determinará que tipo de estructura se formará a 300 K.	32
3.5.	Ilustración en dos dimensiones de las distribuciones atómicas desordenadas (a) y ordenadas (b). En (c) se muestra la forma típica de la curva $g(r)$ para una distribución atómica arbitraria, como la indicada en (a). En (d) se muestra la curva $g(r)$ para la plata <i>bulk</i> de 1372 partículas en estado sólido cuya estructura cristalina es fcc (línea azul), estado líquido (línea roja) y estado gaseoso (línea magenta).	34

3.6.	(a) Configuración atómica elemental de <i>clusters</i> , para cuatro tipos de estructuras básicas (figuras tomadas de la referencia [Tian 08]). En (b) se presenta la curva $g(r)$ correspondiente al cobre <i>bulk</i> para tres tipos de estructuras cristalinas a temperatura ambiente.	35
3.7.	(a) Diagramas para representar los posibles tipos de par raíz de color negro (I-primeros vecinos, II-segundos vecinos) con los vecinos comunes de color blanco, donde los vecinos atómicos son conectados por líneas (enlaces). (b) Diagramas de distintos sistemas atómicos con sus respectivos índices (1421-fcc, 1422-hcp, 1551-ih, etc). Figuras tomadas de la referencia [Honeycutt 87].	35
3.8.	Ilustración pintoresca de la elección de un esquema y/o modelo para el estudio de la estructura electrónica de diversos sistemas.	37
3.9.	Esquema bidimensional de las interacciones permitidas en el modelo TB, para un sitio atómico arbitrario \mathbf{R} , para el caso de un sistema estructuralmente ordenado (a) y desordenado (b).	38
3.10.	Densidad de estados electrónicos de diferentes nanoestructuras comparadas con un material macroscópico. Gráfica tomada de la referencia [Chen 02].	39
3.11.	Esquemas de los tres pasos para el cálculo del parámetro de escalamiento. Figuras tomadas de la referencia [Medrano 12].	42
3.12.	Ajuste de la IDOS mediante una función polinomial. Dicho ajuste permite la separación de la DOS y con ello aplicar el método de reescalado.	44
3.13.	Las tres distribuciones útiles en la estadística de separación de niveles electrónicos, interpolando entre los dos comportamientos límites.	44
4.1.	Secciones transversales de NHs de Ag vistas desde su plano de crecimiento, cuyos valores de sus diámetros se encuentran en el cuadro 4.1. Al lado se muestran otras vistas donde se aprecia la misma longitud para cada NH, cuyo valor es de 16.34 nm.	49
4.2.	Configuraciones atómicas de NHs de Ag a 300 K enfriadas a velocidades de κ_1 (primera fila desde la parte superior), κ_3 (segunda fila), κ_{10} (tercera fila), κ_{13} (cuarta fila) y κ_{16} (última fila) indicados en el cuadro 4.2 y para diferentes tamaños N_i indicados en el cuadro 4.1.	52
4.3.	Variaciones de la FCP para velocidades de enfriamiento de $\kappa_1, \kappa_3, \kappa_{10}, \kappa_{13}$ y κ_{16} a 300 K en NHs de Ag de tamaños; N_1 (a), N_5 (b), N_7 (c), y N_{11} (d).	53
4.4.	Variaciones de la abundancia de pares vecinos porcentual respecto a κ (en escala logarítmica), para los tamaños de N_1 (a), N_3 (b), N_7 (c), y N_{11} (d) a temperatura de 300 K.	54
4.5.	Curvas caloríficas de NHs de Ag para tamaños de; N_1 (a), N_5 (b), N_7 (c), y N_{11} (d), correspondientes para el enfriamiento suave y lento.	55
4.6.	Variaciones de la FCP para diferentes temperaturas dentro del proceso de enfriamiento a velocidades extremas de κ_1 ((a)-(c)) y κ_{16} ((d)-(f)), y para tamaños de N_1 ((a) y (d)), N_7 ((b) y (e)) y N_{11} ((c) y (f)).	57

4.7.	Variaciones de la abundancia de pares vecinos porcentual respecto a la temperatura, para los tamaños de N_1 (primera columna desde la parte izquierda), N_7 (segunda columna), y N_{11} (tercera columna), y para velocidades de 25 K/ps ((a)-(c)), 2.4 K/ps ((d)-(f)) y 0.25 K/ps ((g)-(i)).	59
4.8.	Configuraciones atómica del sistema Ag_{1880} influenciadas por diferentes velocidades de enfriamiento; 25 K/ps (a), 2.56 K/ps (b), 2.0 K/ps (c), 1.73 K/ps (d), y 0.25 K/ps (e).	61
4.9.	En (a) curvas caloríficas y en el interior la abundancia de pares vecinos respecto a la temperatura en el proceso de enfriamiento. En (b) la FCP correspondientes a κ rápidas, intermedias y lentas. Y en (c) la abundancia de pares vecinos respecto a κ	62
4.10.	Energías permitidas promedio de todos los NHs de Ag (desde N_1 hasta N_{11}) a 300 K , luego de ser enfriadas a las velocidades de; κ_1 (a), y κ_{16} (b).	64
4.11.	Variación de la EDOS y de las razones de participación para diferentes valores de κ en NHs de Ag de tamaños N_1 ((a)-(b)), N_7 ((c)-(d)), y N_{11} ((e)-(f)).	65
4.12.	Desviación cuadrática de la EDOS respecto al tamaño de los NHs de Ag para velocidades extremas de 25 K/ps (a) y 0.25 K/ps (b).	67
4.13.	Parámetro de escalamiento, λ , de NHs de Ag, respecto a las energías permitidas, después de ser enfriadas a 300 K y para velocidades de κ_{10} , κ_{11} , κ_{13} (a) y κ_{14-16} (b).	67
4.14.	Variación de la separación de niveles electrónicos más cercanos, $P(s)$, respecto a κ (histogramas de color marrón) en NHs de Ag para tamaños de N_1 (a), N_5 (b), N_7 (c) y N_{11} (d). Además, se muestra la distribución de Wigner (líneas cortadas de color magenta) y la distribución de Poisson (líneas cortadas de color turquesa).	69
4.15.	Variación del parámetro de Brody, β , respecto a las velocidades de enfriamiento (en escala logarítmica) para NHs de Ag pequeños (a) y grandes (b) a 300 K	70
5.1.	Secciones transversales de NHs de Cu vistas desde su plano de crecimiento [001], cuyos valores de sus diámetros se encuentran en el cuadro 5.1. Al lado se muestran otras vistas verticales donde se aprecia la misma longitud de 14.46 nm para cada NH de Cu.	72
5.2.	Configuraciones atómicas de NHs de Cu enfriadas a velocidades de κ_1 (primera fila desde la parte superior), κ_3 (segunda fila), κ_{10} (tercera fila), κ_{13} (cuarta fila) y κ_{16} (última fila) indicados en el cuadro 4.2 y para diferentes tamaños N_i indicados en el cuadro 5.1. Todas ellas a temperatura ambiente.	75
5.3.	Variaciones de la FCP para velocidades de enfriamiento de κ_1 , κ_3 , κ_{10} , κ_{13} y κ_{16} en NH de Cu de tamaños; N_1 (a), N_5 (b), N_7 (c) y N_{11} (d), a temperatura ambiente.	76
5.4.	Variaciones de la abundancia de pares vecinos porcentual en función de κ a temperatura ambiente (en escala logarítmica) para los tamaños de; N_1 (a), N_5 (b), N_7 (c) y N_{11} (d).	77
5.5.	Curvas caloríficas de NHs de Cu para tamaños de; N_1 (a), N_5 (b), N_7 (c) y N_{11} (d), correspondientes al enfriamiento intermedio y lento.	79

5.6.	Variaciones de la FCP para diferentes temperaturas durante el proceso de enfriamiento a velocidades extremas de κ_1 ((a)-(c)) y κ_{16} ((d)-(f)). Para tamaños de N_1 ((a) y (d)), N_7 ((b) y (e)) y N_{11} ((c) y (f)).	80
5.7.	Variaciones de la abundancia de pares vecinos porcentual en función de la temperatura en NHs de Cu, para los tamaños de N_1 (primera columna desde la parte izquierda), N_7 (segunda columna), y N_{11} (tercera columna), y para velocidades de $25 K/ps$ ((a)-(c)), $2.4 K/ps$ ((d)-(f)) y $0.25 K/ps$ ((g)-(i)).	82
5.8.	Energías permitidas promedio de los NHs de Cu a $300 K$, con tamaños desde N_1 hasta N_{11} luego de ser enfriadas a las velocidades de; κ_1 (a) y κ_{16} (b).	83
5.9.	Variación de la EDOS y de las razones de participación para diferentes velocidades en NHs de Cu de tamaños N_1 ((a)-(b)), N_7 ((c)-(d)) y N_{11} ((e)-(f)).	85
5.10.	Desviación cuadráticas de la EDOS respecto al tamaño de los NHs de Cu para velocidades extremas de $25 K/ps$ (a) y $0.25 K/ps$ (b).	86
5.11.	Parámetro de escalamiento, λ , de NHs de Cu, respecto a las energías permitidas después de ser enfriadas con velocidades de; $\kappa_5, \kappa_8, \kappa_{10}, \kappa_{11}, \kappa_{12}$ (a) y κ_{14-16} (b) a temperatura ambiente.	87
5.12.	Variación de la separación de niveles electrónicos más cercanos, $P(s)$, de NHs de Cu, respecto a κ (histogramas de color marrón) para tamaños de N_1 (a), N_5 (b), N_7 (c) y N_{11} (d). Además se muestra las distribuciones de Wigner (líneas cortadas de color magenta) y Poisson (líneas cortadas de color turquesa).	88
5.13.	Variaciones del parámetro de Brody, β , en NHs de Cu respecto a κ (en escala logarítmica) a temperatura ambiente para tamaños pequeños (a) y grandes (b).	89
A.1.	Configuraciones atómicas en estado líquido de los NHs de Ag (color gris) y Cu (color amarillo) a temperaturas de $700K$ (a)-(d), $1200K$ (e)-(h) y $1500K$ (i)-(j), con tamaños correspondientes a; N_3 (a)-(b), N_5 (c)-(d), N_7 (e)-(f), N_9 (g)-(h), y N_{11} (i)-(j).	96
A.2.	Curvas caloríficas y la abundancia de índices de pares (en el interior) del proceso de calentamiento de NHs de Ag (a) y Cu (b). La línea vertical cortada indica la T_f del <i>bulk</i> correspondiente a cada metal. Las líneas verticales punteadas encierran un intervalo donde los NHs pasan a estado líquido.	96
A.3.	Curvas caloríficas y calor específico (en el interior) para diferentes velocidades de enfriamiento bajas en NHs de Ag_{3880} (a) y de Cu_{3880} (b).	98
A.4.	Abundancia de índices de pares y la FCP (en el interior) para diferentes velocidades de enfriamiento a $300 K$ de NHs de Ag_{3880} (a) y de Cu_{3880} (b). En A_{ijml} los índices son; \bigcirc -1421, \square -1422, \diamond -1551, \triangle -1431, y ∇ -1541.	99
A.5.	Configuraciones atómicas de los NHs de Ag_{3880} y de Cu_{3880} cortadas en la dirección $[100]$ e indicando su correspondiente número de coordinación con cada color específico del cuadro A.1. Generadas a velocidades de 25 (a), 5.0 (b), 2.0 (c), y $0.25 K/ps$ (d).	100
A.6.	Variación en la razón de participación y en la densidad de estados electrónicos para tres valores de κ a $300K$ en NHs de Ag (a) y Cu (b).	101

A.7.	Variación del parámetro de Brody, respecto a κ (en escala logarítmica) a temperatura ambiente para los NHs de Ag (a) y Cu (b). Además de los histogramas de la NELSD (en el interior) a 25 K/ps para algunos tamaños.	102
B.1.	(a) Variaciones de $A_{ijml}(\%)$ respecto a κ , mostrando los índices; 1421 (\circ y \circ), 1422 (\square y \square), y 1551 (\diamond y \diamond). (b) FCP a 0.25 K/ps para distintas temperaturas de enfriamiento	104
B.2.	Variación de la razón de participación (a), la densidad de estados electrónicos (b), y la distribución de separación de niveles electrónicos más cercanos (c) respecto a κ	105
B.3.	Configuraciones atómica del sistema Au_{1880} influenciadas por diferentes velocidades de enfriamiento; 25 K/ps (a), 6.5 K/ps (b), 2.0 K/ps (c), 0.5 K/ps (d), y 0.24 K/ps (e).	106
B.4.	Configuraciones atómica del sistema Au_{1880} a velocidad de; 25 K/ps (a), 6.5 K/ps (b), 2.0 K/ps (c), 0.5 K/ps (d), y 0.24 K/ps (e), influenciadas por el tiempo de relajación.	106
B.5.	Variación de la energía total respecto al tiempo de relajación y sus respectivas FCP después del proceso de relajación de NHs de Ag (a) y Au (b).	107
B.6.	Cambios en la $A_{ijml}(\%)$ respecto al tiempo de relajación, con los índices; \circ -1421, \square -1422, \diamond -1551, \triangle -1431, y ∇ -1541, para NHs de Ag (a) y Au (b).	107
C.1.	Ilustración del modelo para NHs (a). Esquemas de la geometría de NHs infinitamente largo, de sección transversal circular (b) y rectangular (c), donde el potencial en el interior del NH es nulo y en el exterior es infinito.	110
C.2.	Ocupación de estados accesibles en el espacio k a lo largo del hilo.	112
C.3.	Densidad de estados electrónicos de diferentes nanoestructuras comparadas con el material <i>bulk</i> ; (a) semiconductor <i>bulk</i> (3D), nanoestructuras (b) 2D, (c) 1D y (d) 0D. Imágenes editadas de la referencia [Dresselhaus 03].	112

Índice de cuadros

3.1. Parámetros del potencial TB para algunos metales de transición y dos metales simples (Al y Pb). Datos tomados de la referencia [Cleri 93].	29
3.2. Datos de entrada (los cinco primeros) y parámetros del potencial (los cinco últimos) para algunos metales, donde E_{UF} es la energía de formación de vacancias sin relajamiento y G es el módulo de corte Voigt-promedio. Datos tomados de la referencia [Johnson 89].	30
4.1. Conjunto de diversos NHs de Ag, indicando su simbología, número de átomos y diámetros, respectivamente.	48
4.2. Valores de las velocidades de enfriamiento utilizadas en el estudio de NHs mono-metálicos de plata y cobre.	50
4.3. Valores de los parámetros utilizados para los cálculos de la estructura electrónica en NHs de Ag y Cu.	63
4.4. Valores de la distancia promedio a los primeros vecinos (r_c) en NHs de Ag (cuya barra de error se encuentra alrededor de $1 \times 10^{-3}nm$) para las velocidades de 25, 3.0, 2.4, 1.2 y 0.25 K/ps	63
5.1. Conjunto de NHs de Cu, indicando su simbología, número de átomos y diámetros, respectivamente.	73
5.2. Distancia promedio a los primeros vecinos (r_c) en NHs de Cu (cuya barra de error se encuentra alrededor de $1 \times 10^{-3}nm$) para las velocidades de 25, 3.0, 2.4, 1.2 y 0.25 K/ps	83
A.1. Número de coordinación, color de identificación y tipo estructural de las configuraciones atómicas.	100

Lista de símbolos usados

$A_{ijml}(\%)$	Abundancia de índice de pares vecinos
γ	Ancho de la gaussiana
$E(T)$	Curva calorífica
$\eta(\varepsilon)$	Densidad de estados electrónicos
$\Delta\eta(\varepsilon)_N$	Desviación cuadrática de la $\eta(\varepsilon)$
r	Distancia atómica
$P(s)$	Distribución de separación de niveles electrónicos
$P_W(s)$	Distribución de Wigner
$P_P(s)$	Distribución de Poisson
$P_B(s, \beta)$	Distribución de Brody
ε	Energía permitidas del sistema
ε_0	Energía de sitio
$g(r)$	Función de correlación de pares
$N(\varepsilon)$	Integral de $\eta(\varepsilon)$
N	Número de átomos o partículas del sistema
$P(\varepsilon)$	Número de participación
β	Parámetro de Brody
λ	Parámetro de escalamiento de $P(\varepsilon)$
t	Parámetro <i>hopping</i>
r_c	Radio de corte o distancia a primeros vecinos
$p(\varepsilon)$	Razón de participación
s	Separación de niveles electrónicos más cercanos
T	Temperatura
κ	Velocidad de enfriamiento o <i>cooling rate</i>

Lista de Abreviaturas

bcc	<i>Body centered cubic</i>
DM	Dinámica molecular
EAM	<i>Embedded atom method</i>
EDOS	<i>Electronic density of state</i>
fcc	<i>Face centered cubic</i>
FETs	<i>Field effect transistors</i>
FCP	Función de correlación de pares
hcp	Hexagonal compacta
ih	Icosaédrica
IDOS	<i>Integrated density of state</i>
MC	Monte Carlo
NH	Nano-hilo
NP	Nano-partícula
NELSD	<i>Nearest electronic level spacing distribution</i>
RMT	<i>Random matrix theory</i>
SEM	<i>Scanning electron microscopy</i>
SC	<i>Simple cubic</i>
TEM	<i>Transmission electron microscopy</i>
TAP	Técnica de análisis de pares
TB	<i>Tight-binding scheme</i>
VLS	<i>Vapor-liquid-solid</i>
VS	<i>Vapor-solid</i>
XRD	<i>X ray diffraction</i>

Resumen

En el presente trabajo estudiamos la influencia de la velocidad de enfriamiento (*cooling rate* o *freezing*) sobre las propiedades estructurales y electrónicas de nano-hilos mono-metálicos de plata y cobre constituidos con un número desde 200 hasta 5880 átomos correspondientes a diámetros de 0.49 a 2.86 nm para la plata y de 0.43 a 2.53 nm para el cobre y una longitud de 16.34 y 14.46 nm respectivamente. Ambos nano-hilos tienen un eje de crecimiento [001] y han sido obtenidos sin condiciones de frontera periódica a través de la simulación de dinámica molecular usando un potencial *tight-binding* para la plata y *EAM* para el cobre. Los nano-hilos se someten a dieciséis velocidades de enfriamiento dentro del intervalo de [25, 0.25] K/ps, desde temperaturas altas, para observar cambios en la estructura atómica a temperatura ambiente. La estructura final de los nano-hilos es usada para el estudio de propiedades estructurales y electrónicas. Los cálculos en la parte electrónica se basan en el Hamiltoniano *tight-binding*.

Los resultados del análisis estructural de nano-hilos muestran una transformación morfológica de ellos a *clusters* semi-esféricos y esféricos e incluso formas intermedias, a 300 K, conforme se disminuye la velocidad de enfriamiento; es decir, que la estructura de los nano-hilos mono-metálicos de plata y cobre varía con la velocidad de enfriamiento. Además, las propiedades estructurales indican que efectivamente ocurre transiciones estructurales a medida que disminuimos la velocidad de enfriamiento. Por ejemplo, desde 25 a 5 K/ps obtenemos estructuras amorfas similares a sus correspondientes fases líquidas, entre 2.4 y 1.2 K/ps obtenemos una coexistencia de fases cristalinas (fcc, hcp e ih) y desde 0.8 hasta 0.25 K/ps obtenemos estructuras cristalinas fcc. Todo esto ocurre con mayor grado de presencia en sistemas mayores a 1000 átomos, acompañada con una transición de fase líquido-cristal. Las propiedades electrónicas para los nano-hilos de plata y cobre muestran una dependencia ligera con el enfriamiento, pues cuando la estructura pasa de ser amorfa a ser cristalina fcc todo el nano-hilo respecto a sus estados accesibles se comporta como su contraparte macroscópica (*bulk*); es decir, el carácter participativo de los estados accesibles tiende a mantenerse delocalizado en todo el sistema conforme se disminuye la velocidad de enfriamiento. Ello ocurre para velocidades menores a 1.2 K/ps permitiendo la conducción de electrones como es en el *bulk*. Similarmente, se obtiene una distribución tipo Wigner en la separación de niveles electrónicos con mayor aproximación a velocidad de enfriamiento bajas (desde 1.2 a 0.25 K/ps) con un comportamiento metálico en todo el sistema. Esto se fortalece conforme aumentamos el tamaño de los nano-hilos.

Abstract

In the present work I study the influence of the cooling rate on the structural and electronic properties of silver and copper monometallic nanowires. This set of nanowires contain a number ranging from 200 to 5880 atoms corresponding to diameters of $[0.49, 2.86]$ nm for silver and $[0.43, 2.53]$ nm for copper, and lengths of 16.34 and 14.46 nm, respectively. Both nanowires have a growth axis $[001]$ and have been obtained without periodic boundary conditions employing molecular dynamics simulation using a tight-binding potential for silver and an EAM potential for copper. The nanowires were subjected to sixteen cooling rates in the range $[25, 0.25]$ K/ps, from high temperatures, to observe changes in the atomic structure at room temperature. The final structure of the nanowires is used to study structural and electronic properties. The calculations performed on the electronic part are based on a tight-binding Hamiltonian.

The results in relation to atomic structure exhibit morphological transformation of nanowires to semi-spherical clusters and even intermediate forms as the cooling rate is reduced; i. e., the structure of monometallic nanowires varies with the cooling rate. Moreover, the structural properties indicate structural transitions after reducing the cooling rate. For example, the amorphous structures are obtained from 25 to 5 K/ps which are similar to liquid phases. The crystalline coexisting phases (fcc and hcp) are obtained from 2.4 to 1.2 K/ps and the fcc crystal structures are obtained from 0.8 to 0.25 K/ps. This happens with greater presence in systems larger to 1000 atoms, accompanied by a liquid-crystal phase transition. The results in the electronic properties for both nanowires show a slight dependence on the cooling, because when the structure changes from amorphous to crystalline fcc, the accessible states of nanowire behave as the bulk-fcc; i.e., the participative character of the accessible states tends to remain delocalized in the whole system as the cooling rate decreases. This occurs for cooling rates less than 1.2 K/ps allowing the electron conduction like the bulk. Similarly, the Wigner distribution in the neighbor electronic level spacing is obtained with greater approximation for low cooling rate (from 1.2 to 0.25 K/ps) with a metallic behavior in the whole system. This is strengthened as the size of nanowires is increased.

Capítulo 1

Introducción

En los últimos años estamos siendo invadidos por una extensa variedad de diminutos dispositivos electrónicos de distinta utilidad que, sin comprender del todo sus funciones, características ni fundamentos, manipulamos con gran facilidad, producto del avance de la electrónica de estado sólido y la disminución del tamaño de los elementos dentro de un circuito (miniaturización). La evolución de la miniaturización en la industria de la microelectrónica actual fue predicha por G. Moore en el año 1965 [Moore 65]. Él indica que el número de componentes integrados sobre un *chip* se duplicaba anualmente (entre los años 1962-65). Extrapolando ese número se nota que los componentes se sigue duplicando pero cada 18 meses¹. Esto implica que en el año 2020 el tamaño de estos componentes llegará a los límites de la escala nanométrica. Sin embargo, tarde o temprano este avance de la miniaturización será difícil de mantener por un conjunto de factores de tipo físico y económico, puesto que las técnicas e instrumentación también avanzan aceleradamente y evidentemente necesitamos nuevas alternativas al desarrollo en la producción de dispositivos electrónicos en la nanoescala (es decir, pasar de la microelectrónica a la nanoelectrónica). Ahora tenemos la posibilidad de manipular átomos o moléculas con el fin de realizar funciones anteriores sin perder la capacidad que incluyen los circuitos. Esta posibilidad fue observada en 1960 por R. P. Feynman [Feynman 60]², quien afirmaba que la manipulación atómica no violaba ninguna ley física y solo era necesario tener los métodos y herramientas adecuadas³. En nuestros tiempos esos métodos y herramientas ya fueron inventadas y son utilizadas para sintetizar y analizar la morfología estructural y química del material en la nanoescala.

Actualmente, reconocemos el término "nanotecnología"⁴ asumiendo que mediante sus técnicas y métodos es posible la creación, manipulación y diseño de diversos dispositivos electrónicos, utilizando como bloques elementales de construcción materiales cuya estructura contiene unos pocos átomos y dimensiones en el rango de los nanómetros. Estos bloques son conocidos como nanomateriales⁵ y existe una amplia variedad de ellos [Rao 04, Sattler 11]. Los principa-

¹Esta predicción es conocida como la "ley de Moore" y se viene cumpliendo hasta la actualidad.

²Puede encontrarse también en la dirección URL:<http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>

³Dicha lectura invitaba a entrar en un nuevo campo de la física aplicada: la "nanotecnología".

⁴Término introducido por N. Taniguchi en 1974 en la *International Conference on Production Eng.* Tokio, Japón.

⁵Estructuras donde al menos una de sus dimensiones se encuentra entre 1-100 nm (véase la figura 3.2).

les estudios se centran en determinar la dependencia con el tamaño de las propiedades físicas [Eberhardt 02, Baletto 05, Sun 07]⁶. No obstante, los principios capaces de explicar el comportamiento de las propiedades físicas y los fenómenos en la escala nanométrica están sentados en la nanofísica y, más aún, en una área multidisciplinaria denominada "nanociencia" [Wolf 06]. Entonces, la nanociencia y la nanotecnología representan áreas conectadas del conocimiento científico-técnico que tienen una enorme potencialidad en impulsar la nueva revolución industrial [Serena 03], esto conlleva impactos, aparte de la vida diaria, en el medio ambiente, la sociedad, economía, etc [Serena 02, Tegart 05].

Un tipo de nanomaterial son las estructuras unidimensionales tales como *nanowires* (nano-hilos)⁷, *nanorods* (nano-varillas), *nanoribbon* o *nanobelts* (nano-cintas) y los *nanotubes* (nanotubos) [Lieber 98, Hu 99, Xia 03]. Estas estructuras, especialmente los nano-hilos (NHs), por ser el sistema estudiado en el presente trabajo, proporcionan modelos aceptables para investigar la dependencia de las propiedades mecánicas, ópticas, magnéticas, químicas y de transporte electrónico sobre el tamaño [Liang 05, Koh 06, Sun 07, Guo 11], diámetro [Liu 98, Huang 11], forma [Guisbiers 07], orientación [Wen 10a, Guo 11] y composición química [Bönnemann 01]. En el entendimiento de las propiedades de estos sistemas también se debe tomar en cuenta efectos de confinamiento cuántico [Holmes 00] y la contribución de átomos superficiales [Wu 04, Li 10]. Los NHs tienen relevancia en las aplicaciones nanotecnológicas y pueden desempeñar funciones cruciales como interconectores y componentes activos en los dispositivos a escala nanométrica. En la actualidad los **nano-hilos metálicos** y semiconductores se han utilizado como bloques de construcción para el montaje de una serie de dispositivos incluyendo transistores de efecto de campo [Zheng 04, Maeng 08], diodos p-n [Chung 00, Cui 00, Cui 01a], compuertas lógicas [Huang 01], transistores de unión bipolar [Cui 01a], sensores [Cui 01b, Zhou 03, Huang 09], circuitos de memoria [Kovtyukhova 02]. Además, se puso considerable atención a la mejora de sus propiedades para el almacenamiento de energía como en baterías [Chan 08], celdas solares [Tian 07] y generación de energía termoeléctrica [Hochbaum 08]. Sin embargo, trabajar con NHs significa considerar variaciones (sutiles y a veces drásticas) en algunas propiedades y leyes físicas cuando se comparan con su contraparte macroscópica, esto debido principalmente a efectos cuánticos y de superficie; pues los electrones están confinados a moverse en esa pequeña región alargada del material. Así, al disminuir el diámetro, los átomos de la superficie en relación a los del interior tienden a aumentar, influyendo en las propiedades físicas.

El desafío de producir nanoestructuras a gran escala, como los NHs, se enfrenta a varios obstáculos de naturaleza técnica al igual que la comprensión de su tamaño, diámetro, estructura, composición química, orientación y **velocidades de enfriamiento**, por tal motivo es conveniente utilizar métodos computacionales que ayuden al estudio de los parámetros mencionados. En este enfoque, ya vienen desarrollándose investigaciones de NHs empleando simulaciones de dinámica molecular clásica (DM). Algunos de los estudios con **nano-hilos mono-metálicos** son para deter-

⁶Es oportuno mencionar a materiales basados en la nanoestructuración, que también exhiben propiedades únicas así como aplicaciones interesantes [Gleiter 00].

⁷Los nano-hilos son estructuras de forma cilíndrica cuya longitud es menor a 100 nm (conocidos también como nano-alambres o nano-cables).

minar los cambios estructurales bajo condiciones termodinámicas dentro de los procesos de calentamiento [Gülseren 95, Bilalbegović 00a, Wang 02, Wen 04, Miao 05, Sankaranarayanan 07, Li 10] y procesos de enfriamiento [Zhou 05, Miao 05, Zhou 06, Sankaranarayanan 07, Qi 08, Cuba 11]. Dentro del contexto mencionado líneas arriba, en este trabajo se estudia la influencia que tiene la velocidad de enfriamiento sobre las propiedades estructurales y electrónicas de nano-hilos mono-metálicos de Ag y Cu para una variedad de tamaños que van desde 200 hasta 5880 átomos. Los NHs son generados mediante la simulación de DM utilizando un potencial interatómico de muchos cuerpos tipo *tight-binding* para la Ag [Cleri 93] y EAM (del inglés *Embedded Atom Method*) para el Cu [Daw 84]. El intervalo de la velocidad de enfriamiento utilizado ([25, 0.25] K/ps) produce diversas morfologías a 300 K, tanto en los NHs de Ag como de Cu. El análisis estructural se realizó mediante la función de correlación de pares y la técnica de análisis de pares. Ambos métodos son ampliamente usados para el estudio estructural de sistemas nanoscópicos obtenidos a distintas velocidades de enfriamiento: en NHs mono-metálicos de Au [Zhou 05], de Cu [Zhou 06] y de Ag [Qi 08, Cuba 11] y nanopartículas (NPs) mono-metálicas de Ni [Qi 01], de Au [Chen 04], de Cu [Liu 07], de Ag [Tian 08, Qi 08] y Al [Solhjoo 12]. El análisis de las propiedades electrónicas se hizo mediante la densidad de estados electrónicos, la razón de participación y la separación de niveles electrónicos cercanos. Estas técnicas también han sido usadas en estudios similares: en NHs mono-metálicos de Au [Wang 01a] y de Ti [Wang 01b] y NPs mono-metálicas de Ag [Lobato 09, Medrano 10a] y de Cu [Medrano 09]. En este sentido, el presente trabajo, tiene por interés aportar en el estudio de los NHs metálicos obtenidos por medio de procesos de enfriamiento a diferentes velocidades, lo cual se manifiesta en las propiedades estructurales y electrónicas.

Este trabajo esta organizado en seis capítulos. El primer capítulo corresponde a la introducción. En el capítulo 2 se comenta sobre la producción experimental de NHs y simulación por computadora de NHs, así como las diversas propiedades físicas de los NHs. En el capítulo 3 se revisa los conceptos básicos de la estructura atómica y electrónica que utilizamos para analizar los resultados. Los resultados y la discusión de la influencia de la velocidad de enfriamiento sobre la estructura atómica, propiedades estructurales y electrónicas de NHs de plata y cobre son expuestas en los capítulos 4 y 5, respectivamente. Finalmente, en el capítulo 6 se presenta las conclusiones y perspectivas futuras de este trabajo.

Capítulo 2

Nanoestructuras unidimensionales: nano-hilos

Como se indicó en el capítulo previo, los nanomateriales uni- o cuasi-unidimensionales¹, tales como los nano-hilos (NHs), juegan un papel crucial como interconectores y componentes activos en los dispositivos nanoscópicos (véase la figura 2.1). Un aspecto importante de ello está en su producción, la cual es el ensamblaje de estructuras individuales en un único dispositivo de una manera controlada. En general las nanoestructuras pueden ser fabricadas ya sea por litografía óptica, basada en la aproximación “*top down*”², o litografía *dip-pen* (autoensamblaje), basada en la aproximación “*bottom up*”³. Para los NHs, la aproximación “*bottom up*” establece mayor efectividad en la elaboración de estructuras en el régimen nanométrico.

En la presente sección se expondrá y discutirá la naturaleza cuántica del mundo nanométrico y sus aplicaciones tecnológicas. Posteriormente se mencionarán algunas técnicas experimentales de fabricación usadas en la producción de NHs y la simulación teórica-computacional (mediante dinámica molecular clásica) para generar y estudiar la influencia de los procesos de enfriamiento sobre los NHs mono-metálicos. Finalmente se indicarán las novedosas propiedades físicas que poseen los NHs.

2.1. La naturaleza del nanomundo

Reglas cuánticas

A condiciones normales, la materia está constituida por electrones, protones y neutrones, motivo por el cual estas partículas, como un todo (átomo), proporcionan límites a la miniaturización.

¹Dependiendo de la proporcionalidad entre el diámetro (región de confinamiento) y su longitud.

²Esta aproximación trata de obtener objetos nanoscópicos a partir del sólido macroscópico utilizando las técnicas mejoradas ya existentes (de arriba hacia abajo).

³Mediante esta aproximación se intenta fabricar nanoestructuras partiendo de los componentes más pequeños (de abajo hacia arriba).

Las reglas que obedecen estas partículas son distintas a las reglas de la materia macroscópica, pues la comprensión de estas reglas significa conocer la estructura atómica y propiedades del material de diferente naturaleza química. Adicionalmente, el concepto dual entre onda-partícula de la luz y materia es clave para el entendimiento del comportamiento de estas partículas en dispositivos y maquinas en la escala nanométrica. Por ejemplo, estas nuevas reglas permiten comprender como una partícula puede penetrar o tunelar una barrera (observado en dispositivos como *Esaki tunnel diode* [Wolf 06]). De igual manera también permiten entender como es posible atrapar electrones en un corral de naturaleza cuántica.

Este conjunto de reglas es la única herramienta para el estudio a escalas atómicas y las conocemos con el nombre de “**mecánica cuántica**” [Sakurai 11]. Como las dimensiones de las nanoestructuras son del orden del nanómetro (una millonésima parte de un milímetro), implica la aplicabilidad y la importancia de la cuántica a este mundo [Noid 97, Serena 03, Harrison 05].

En las nanoestructuras unidimensionales, especialmente en los NHs, donde su diámetro es mucho menor a 100 nm y la longitud es el único grado de libertad que posee el electrón, el movimiento del electrón queda confinado a una dimensión (longitud). Esta reducción en las dimensiones conduce a efectos cuánticos dependiendo de la composición química [Bönnemann 01], ejes de orientación [Wen 10a], longitud y diámetro [Huang 11]. Es decir, las propiedades dependen fuertemente de la estructura del material, más aún a escala nanométrica.

Aplicaciones en el macromundo

Vale la pena recalcar, como se mencionó en la introducción, que la síntesis de NHs semiconductores y metálicos mediante alguna técnica, tiene potenciales aplicaciones nanotecnológicas como dispositivos de montaje en transistores de efecto de campo, diodos p-n, compuertas lógicas, sensores, circuitos de memoria, baterías, celdas solares y en dispositivos foto-electrónicos [Duan 00, Gudiksen 02]. Por ejemplo, la fabricación directa de dispositivos basados en NHs de WO_3 (óxido de tungsteno dopado con nitrógeno) sobre una base de Si mediante una técnica de síntesis (mecanismo VS) [Chou 07], es una prueba demostrable de ello como puede observarse en la figura 2.1.

2.2. Técnicas de síntesis en nano-hilos

Las técnicas de fabricación usadas en la producción de NHs metálicos fueron evolucionando en los últimos años, tal es el caso que ahora las técnicas de nanolitografía *dip-pen* son de alta calidad en la formación de NHs controlando la deposición y el tamaño [Noy 02, Son 11]. Pero algunos desarrollos tempranos antes de la nanofabricación, tuvieron lugar con el experimento de Jansen *et al.* [Jansen 80], en este experimento usaban una aguja metálica como contacto con una superficie también metálica controlada por un mecanismo *differential-screw*, donde en estos contactos metálicos se observaba un transporte balístico. Sin embargo, los diámetros obtenidos, de 10 y 100 nm , no fueron adecuados para el estudio en el régimen cuántico. En 1992, una nueva

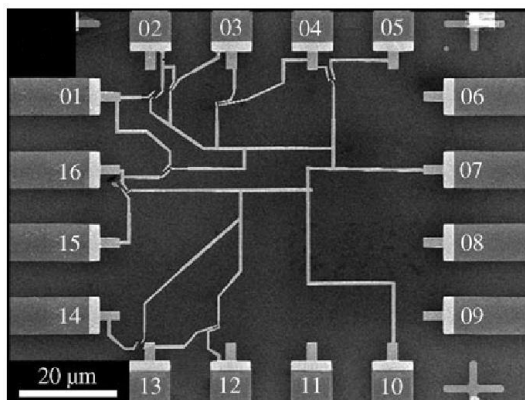


Figura 2.1: Imagen SEM de los dispositivos basados en NHs de WO₃, donde los electrodos exteriores están etiquetados del 1 al 16 con un espaciamento entre ellos de 4 μm . Imagen tomada de la referencia [Chou 07].

técnica fue introducida por Muller *et al.* [Muller 92] que consistía en el rompimiento controlado mecánicamente de uniones metálicas (*mechanically controllable breaking junction*) para estudiar uniones de tamaño atómico. Dicho estudio fue realizado con Au, el cual mostraba a través de imágenes SEM (del inglés *Scanning Electron Microscopy*) una forma de hilo dentado con tamaño alrededor de 0.1 μm de diámetro [Muller 92].

No obstante, con el descubrimiento de nano-tubos (NTs) de carbono y de sus asombrosas propiedades físicas, se estimuló el interés de estudiar nanomateriales unidimensionales, pues los NHs de Bi y NTs de C son prototipos que prometen aplicaciones prácticas en la ciencia y tecnología de materiales unidimensionales [Dresselhaus 03]. Durante los últimos años, métodos eficaces son establecidos para sintetizar nanomateriales unidimensionales con un fino control sobre la composición química, estructura, dimensionalidad y forma. En las siguientes secciones varias técnicas de síntesis serán descritas y desarrolladas en este campo.

2.2.1. Crecimiento de nano-hilos por fase gaseosa

Esta técnica, denominada *Vapor Phase Growth*, es comúnmente usada para producir NHs pues utiliza reactantes precursores de estado gaseoso en una atmósfera apropiada y libre de contaminación. Aquí mostraremos las diferentes estrategias existentes de esta técnica para el crecimiento de NHs.

Crecimiento de vapor-líquido-sólido

El crecimiento de NHs mediante una reacción de fase gaseosa implica un proceso VLS (del inglés *vapor-liquid-solid*) de tres fases. R. S. Wagner *et al.* [Wagner 61, Wagner 64], hace 50 años aproximadamente, propusieron un mecanismo para el crecimiento de unas microestructuras alargadas (*single-crystalline whiskers*). Aquí el crecimiento cristalino es provocado por la

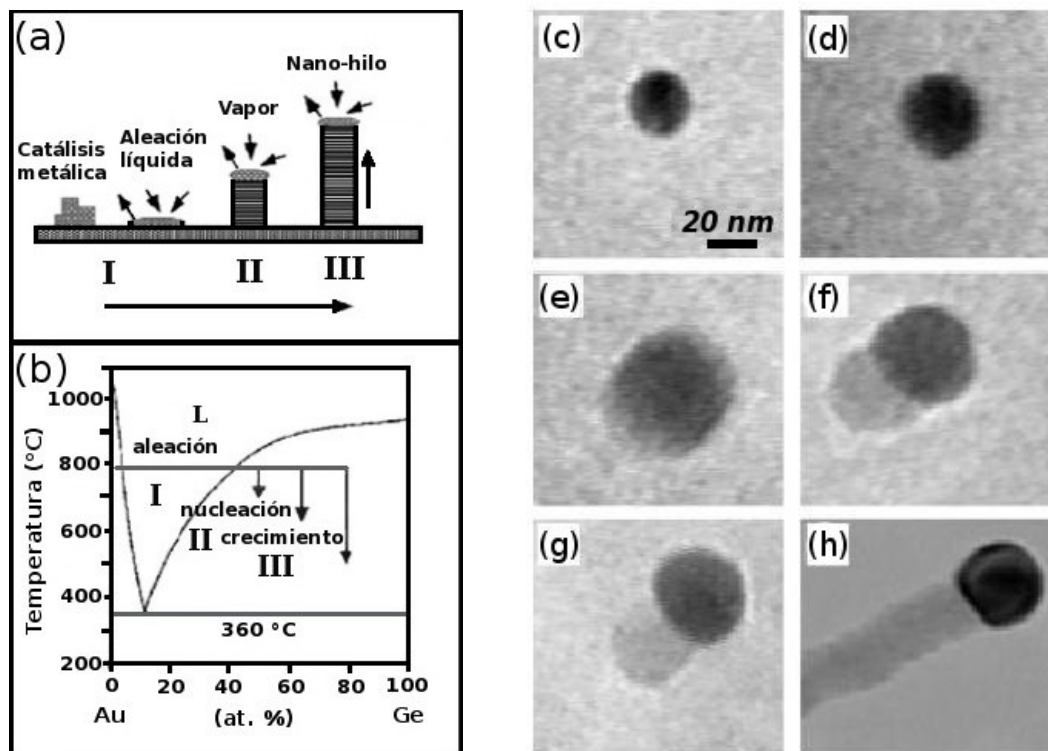


Figura 2.2: (a) Mecanismo VLS para el crecimiento de NHs incluyendo tres escenarios; (I) aleación, (II) nucleación y (III) crecimiento axial, los cuales son proyectados en el diagrama de fases binaria Au-Ge. (b) Se muestra la composición y evolución de la fase durante el proceso de crecimiento. Imágenes tomadas de la referencia [Xia 03]. (c-h) Imágenes TEM secuenciales del crecimiento de NHs sobre *nanoclusters* de Au, en un sustrato de Cu, ilustrando los pasos en (a). Imágenes tomadas de la referencia [Wu 01].

presencia de una aleación líquida y una interface sólida. El proceso VLS involucra la absorción disociativa del material desde la fase gaseosa a través de una aleación líquida de bajo punto de fusión, que es utilizada como catalizador. La incorporación del material en la interfase del sustrato sólido y catalizador líquido conducen a su crecimiento en la forma de pilares cilíndricos o “hilos” (*wires*). En este proceso la longitud del hilo está determinada por el flujo de crecimiento y el tiempo de deposición [Park 08], mientras que el diámetro del hilo está controlado por el tamaño del catalizador [Cui 01c]. El mecanismo de crecimiento VLS es ampliamente aceptado y aplicado a NHs semiconductores. Por ejemplo, el crecimiento de NHs de Ge usando *clusters*⁴ de Au como disolvente a alta temperatura [Xia 03], puede explicarse sobre la base del diagrama de fases binaria, como muestra la figura 2.2 (a) y (b). Imágenes en tiempo real realizadas mediante un microscopio electrónico de transmisión TEM (del inglés *Transmission Electron Microscopy*) a altas temperaturas muestran el crecimiento de NHs. Allí se refleja directamente el mecanismo VLS [Wu 01], como muestra la figura 2.2 (c)-(h).

⁴En el campo de materiales *cluster* se define como un aglomerado finito de átomos.

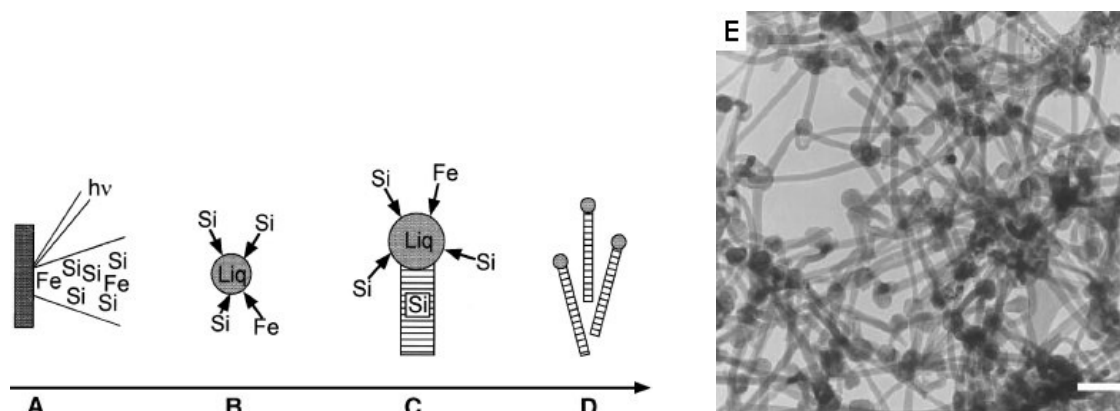


Figura 2.3: (A) Ablación láser con fotones de energía $h\nu$ en el material $\text{Si}_{1-x}\text{Fe}_x$. (B) Condensación del vapor caliente *nanoclusters* mediante colisiones con el gas. (C) Crecimiento de los *nanoclusters* de Si-Fe al saturarse con Si, siempre y cuando exista reactivos de Si disponibles. (D) Culminación del crecimiento al solidificarse la reacción caliente de Si-Fe. (E) Imagen TEM de la producción de NHs por ablación, con una barra de escala de 100 nm. Imágenes tomadas de la referencia [Morales 98]

En la misma línea, se ha reportado un método combinado entre ablación láser (conocido como *Laser Ablation Method*) y crecimiento VLS [Lieber 98, Morales 98]. Este método resultó ser efectivo para el crecimiento de nanoestructuras semiconductoras unidimensionales. Este proceso inicia calentando el material *bulk*⁵ del NH en un horno tubular y en una atmósfera de gas inerte. Posteriormente el pulso focalizado del láser de alta intensidad vaporiza localmente una porción de la superficie del material, donde los átomos e iones resultantes reaccionan y se condensan en la atmósfera inerte en forma de *nanoclusters* en estado líquido (la temperatura del *nanocluster* es controlada por el horno tubular) y finalmente el flujo de corriente del gas inerte lleva a los reactantes a un crecimiento uniaxial sobre una superficie fría (véase el esquema y su respectiva imagen TEM en la figura 2.3). Este método fue originalmente descrito para la fabricación de NHs de Si [Morales 98], donde los resultados muestran que los NHs de Si son cristalinos con dirección [111] a lo largo del eje de crecimiento y cuyos diámetros son de 6 a 20 nm y su longitud varía entre 1 y 30 μm . Existen reportes de este método para la fabricación de nanoestructuras metálicas que incluyen, por ejemplo, NHs de In_2O_3 [Stern 06] y de SnO_2 [Liu 03].

Vale la pena mencionar, que la técnica VLS tiene buena calidad en la preparación de NHs cuya morfología depende de la selección de las partículas catalizadoras, el espesor de la capa catalizadora [Ng 03], el material y la duración del crecimiento [Yang 02, Zhang 09]. Por otro lado, el mecanismo de crecimiento de NHs de óxido de metal usando el técnica VLS tiene algunas complicaciones y controversias debido a la presencia de oxígeno en el proceso; además del estado incierto en que se encuentra la aleación catalizadora (líquida o sólida) durante el proceso de

⁵La palabra inglesa *bulk* se emplea para identificar a una muestra sólida de dimensiones macroscópicas.

síntesis. Campos *et al.*, propusieron un mecanismo VSS (del inglés *vapor-solid-solid*), en lugar del VLS, para el crecimiento de ZnO usando también Au como catalizador a bajas temperaturas [Campos 08].

Crecimiento de vapor-sólido

El crecimiento de NHs desde una fase gaseosa usando la técnica *Vapor Phase Growth* podría ser posible incluso en ausencia de cualquier catalizador metálico, porque los reactantes de fase gaseosa del material son directamente absorbidos en los sustratos seguido por la nucleación y un posterior crecimiento nanoestructural. Puesto que los reactantes gaseosos condensan directamente en estructuras sólidas, el mecanismo que gobierna ello es conocido como el mecanismo VS (del inglés *Vapor-Solid*). Existe una probabilidad en la formación de núcleos (probabilidad de nucleación), mediante el proceso VS, la cual depende de la energía superficial del NH sólido, la temperatura absoluta y la razón de sobre-saturación de la fase condensada [Dai 03]. Similarmente a la técnica VLS, la técnica CVD⁶ puede también ser usada para el crecimiento de NHs mediante este otro mecanismo VS. Los resultados muestran la fuerte dependencia de la morfología con la temperatura del sustrato, razón de flujo del gas, presión y el tipo de material [Wang 03a]. Así, para fabricar NHs bien alineados verticalmente, uno puede elegir un sustrato externo de red de Si, para promover el crecimiento epitaxial heterogéneo, o también una capa de siembra para el crecimiento epitaxial homogéneo [Fang 07]. Ejemplos de la síntesis de NHs por este mecanismo VS se observa en NHs como ZnO [Umar 05] y WO [Chou 07], donde su caracterización por difracción de rayos X-XRD (del inglés *X Ray Diffraction*) y por microscopía electrónica de barrido SEM (del inglés *Scanning Electron Microscopy*) se puede observar en la figura 2.4.

El escenario físico que gobierna el crecimiento anisótropo de nanoestructuras a través del mecanismo VS no está del todo claro. La morfología de las nanoestructuras resultantes son determinadas en gran medida por la anisotropía en las tasas de crecimiento de diferentes superficies cristalográficas. Ciertas superficies cristalinas tienen relativamente una mayor energía superficial y tienden a crecer rápidamente al minimizar la energía total del sistema resultando en el crecimiento de cristales anisotrópicos. Además, la presencia de defectos tales como dislocaciones también facilita el crecimiento en el proceso VS.

Crecimiento con plantilla

El uso de plantillas para el crecimiento cristalino de nanoestructuras fue reportado por primera vez en la década de los noventa, pues los primeros esfuerzos en la síntesis de plantilla asistida de nanoestructuras de óxido de metal se centraron en nanotubos de carbono CNTs (del inglés *Carbon Nanotubes*) como modelos base [Ajayan 95]. En este método de plantillas, la superficie de los CNTs es recubierta con un óxido metálico deseado, seguido por la remoción de la plantilla ya sea por calentamiento térmico o por medios químicos. Recientemente, muchas otras nanoestructuras unidimensionales fueron empleadas como plantillas para la creación

⁶La técnica de deposición de vapor químico CVD (del inglés *Chemical Vapor Deposition*) es utilizada para producir nanoestructuras mediante el mecanismo VLS.

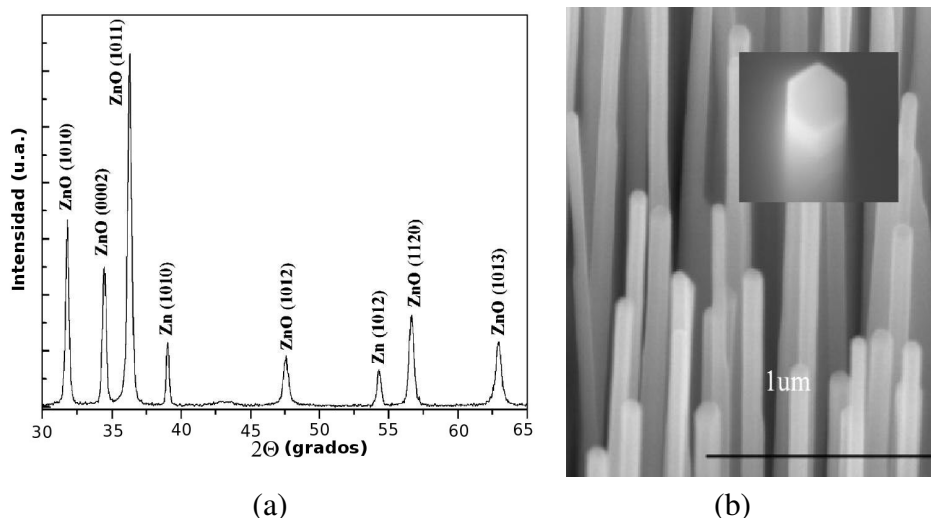


Figura 2.4: (a) Difractograma de XRD de NHs de ZnO. Los picos indexados corresponden a la estructura típica hexagonal *wurtzite* (gráfica tomada de la referencia [Umar 05]). (b) Imagen SEM de NHs de ZnO alineados en la orientación *c* y con forma hexagonal (imagen tomada de la referencia [Fang 07]).

de varias nanoestructuras de óxido de metal. Se ha reportado la deposición epitaxial de óxidos mixtos tales como YBCO (aleación superconductora $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.66}$), LSMO (aleación magnética $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$), PZT (aleación ferroeléctrica $\text{PbZr}_{0.58}\text{Ti}_{0.42}\text{O}_3$) y Fe_3O_4 sobre NHs de MgO orientados verticalmente por deposición de láser pulsado PLD (del inglés *Pulsed Laser Deposition*) [Lei 07]. El método de plantilla de NHs es usado de forma efectiva para la fabricación de nanoestructuras de óxido de metal por mecanismos de reacción de estado sólido. Los NHs *Spinel* Zn_2TiO_4 fueron sintetizados por recubrimiento de NHs de ZnO con Ti y posterior tratamiento térmicamente a 800 °C en condiciones de vacío. El calentamiento provoca una reacción de estado sólido mediante la difusión de átomos de Ti dentro del ZnO conduciendo a la transformación de fase desde *wurtzite* ZnO hasta *spinel* Zn_2TiO_4 [Yang 07]. En otro ejemplo, la deposición de Al_2O_3 sobre NHs de MgO usando la técnica de deposición de capa atómica ALD (del inglés *Atomic Layer Deposition*) y posteriormente tratamiento térmico a 700 °C de la reacción resultante $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, produciendo NTs *spinel* MgAl_2O_4 mediante el efecto Kirkendall [Fan 06] (véase la figura 2.5).

2.2.2. Crecimiento de nano-hilos por fase líquida

Las nanoestructuras con tamaños y formas controladas pueden ser sintetizadas por métodos basados en soluciones líquidas utilizando equipos de laboratorio relativamente simples, donde los precursores metálicos son disueltos en solventes adecuados por lo que la nucleación y crecimiento de las nanoestructuras son controladas mediante el grado de sobre-saturación, temperatura, etc. El crecimiento basado en soluciones líquidas puede clasificarse como mecanismo acuoso, mecanismo no acuoso y mecanismo con plantilla asistida para la fase líquida.

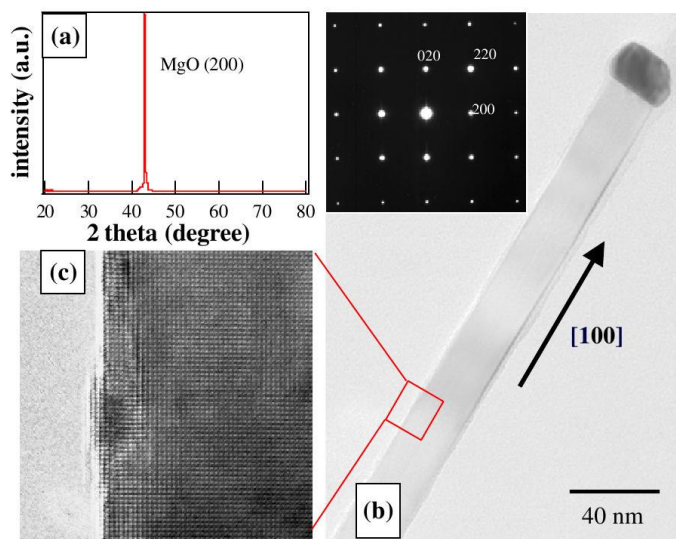


Figura 2.5: (a) XRD del crecimiento de NHs de MgO sobre un sustrato MgO (100). (b) Imagen TEM y dentro de ella un patrón de difracción del NH MgO. (c) Imagen TEM de alta resolución mostrando la red cristalina del NH de MgO. Imágenes tomadas de la referencia [Lei 07].

El mecanismo acuoso

La síntesis de nanoestructuras más común, basada en soluciones líquidas, es el mecanismo de solución acuosa (del inglés *Aqueous Solution Method*) en la que la reacción química que conduce a la formación de nanoestructuras se lleva a cabo en presencia de agua, particularmente nanoestructuras de óxido de metal como NPs y nano-varillas altamente anisotrópicas [Vayssieres 01]. La pureza así como la calidad cristalina de las nanoestructuras pueden mejorar a través de la síntesis a temperaturas elevadas, donde estas reacciones se llevan a cabo en un recipiente cerrado a alta presión. Aquí la alta presión permite que la temperatura de reacción sea mayor que el punto de ebullición del agua. La reacción en un sistema cerrado a altas temperaturas por encima del punto de ebullición de los disolventes se conoce como el proceso solvotérmico; si el disolvente es agua, se llama una reacción hidrotérmica. Para una descripción más detallada sobre la síntesis hidrotérmica de nanoestructuras puede revisar el trabajo de S. S. Wong [Wong 07].

El mecanismo no acuoso

El mecanismo de solución no acuosa (del inglés *Nonaqueous solution*) utilizado para sintetizar nanoestructuras cristalinas, especialmente NPs y nano-varillas, trajo mucha atención en los últimos años [Niederberger 07]. En este mecanismo, los medios de crecimiento son por lo general disolventes orgánicos. J. Park *et. al.* demostraron la viabilidad de utilizar el método no acuoso para sintetizar nanocristales de óxido de metal a gran escala [Park 04].

Crecimiento con plantilla

Los primeros intentos con este método de plantillas (del inglés *Template Method*), para el crecimiento de fase líquida, fue utilizar como base nanomateriales porosos para la síntesis de metales, polímeros y semiconductores [Lakshmi 97]. El llenado de poros en las plantillas por medio de técnicas basadas en soluciones líquidas es una forma factible para sintetizar nanoestructuras (estructuras tubulares y fibrilares), esto se logra mediante el proceso *sol-gel* o deposición electroquímica (ambos son otras técnicas de síntesis).

2.2.3. Otros procesos de síntesis

De todo lo expuesto anteriormente, la síntesis de NHs es posible por medio de una amplia variedad de métodos y técnicas. Incluso se van inventando nuevos mecanismos en el transcurso de los años, los cuales ayudan en la síntesis y fabricación de nanoestructuras. Algunos de estos métodos, que solo se mencionarán a continuación son: *Oxide Growth*, *Carbothermal Reactions*, *Solution-liquid-solid method*, *Solvothermal Process*, *Electrochemical Deposition*, *Sol-Gel Process*, entre otros [Sattler 11].

2.3. Modelamiento: método de simulación

Actualmente usando diversos métodos computacionales podemos simular diversos sistemas físicos (en el área de la materia condensada, la astrofísica, etc) [Gould 07], químicos, biológicos, entre otros.

Las funciones que cumplen las simulaciones en las investigaciones de hoy en día son muy importantes, pues a veces los NHs y en general las estructuras a escala nonoscópica presentan experimentalmente un comportamiento discontinuo en su formación, evolución, propiedades y procesos de crecimiento (como se ha indicado en secciones previas). Por lo tanto, abordar estos problemas con algún método de simulación ayuda a entender de mejor manera estos parámetros. Por supuesto existen varias técnicas y métodos de simulación que emplean simplificaciones en los modelos físicos ya que una simulación requiere de un costo computacional que debe ser optimizado. Por ejemplo algunas simulaciones: Monte Carlo (MC), Dinámica Molecular Clásica (DM), Dinámica Molecular *ab initio*, entre otros.

Generalmente, una simulación para determinar la estructura atómica del sistema a estudiar consiste de tres pasos elementales: (1) la construcción de una estructura modelo, (2) el cálculo de posiciones y trayectorias atómicas, y (3) el análisis de las trayectorias para obtener los valores de las cantidades físicas [Haile 92]. El segundo paso es propio del método, por ejemplo, las simulaciones en física estadística se dividen en dos clases; Monte Carlo (MC) [Metropolis 53]⁷ y

⁷La primera simulación computacional fue llevada a cabo en *Los Alamos National Laboratories* empleando el método MC para un líquido representado por disco o esferas duras en dos dimensiones.

Dinámica Molecular (DM) [Alder 57]⁸. Estos métodos son aproximaciones opuestas porque MC es considerado como un proceso estocástico⁹ y DM un proceso determinista¹⁰.

Los experimentos computacionales (simulaciones) de NHs metálicos, semiconductores, orgánicos, polímeros y otros [Sattler 11], pueden ayudar en el desarrollo de nuevos métodos para su fabricación, además de un control de parámetros con mayor precisión experimental, pues estos métodos computacionales proveen acceso a la información microscópica y nanoscópica que no se observa con los métodos experimentales.

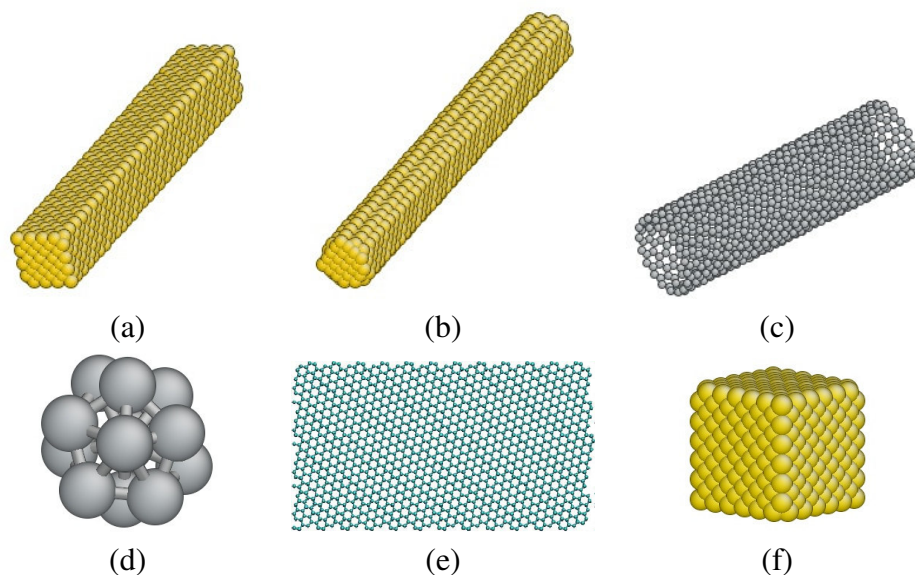


Figura 2.6: Nanoestructuras generadas mediante DM como los NHs (a) y (b), nano-tubo (c), NP (d), grafeno (e) y nanocristales (f).

2.3.1. Simulación de dinámica molecular

Dinámica molecular¹¹ es un método de simulación clásica para materiales a escalas atómicas, como se puede observar en la figura 2.6. En este método la evolución en el tiempo de un sistema de N partículas interactuantes es expresada resolviendo las ecuaciones de movimiento. Así, la DM es útil para calcular las propiedades del equilibrio y fuera de este [Haile 92, Ercolessi 97]. De esta manera, el comportamiento de un sistema de muchas partículas puede ser determinado

⁸En 1957, Alder y Wainwright, ejecutaron la primera simulación de DM para la transición de fase en un sistema de esferas duras con condiciones de frontera periódicas.

⁹Las configuraciones atómicas provienen de la aleatoriedad, donde la configuración próxima depende de la anterior con cierta probabilidad.

¹⁰Las posiciones atómicas son obtenidas de las ecuaciones de movimiento en función del tiempo.

¹¹La terminología presta a confusión, pues puede entenderse en el ámbito de la mecánica molecular o de dinámica de redes, en todo caso aquí debe entenderse en el sentido de simulación.

resolviendo la ecuación de movimiento del sistema. La mecánica de Newton es suficiente para describir sistemas dinámicos simples, pero usaremos la formulación de Hamilton para describir el concepto fundamental de la DM. Para un sistema de N partículas esféricas el Hamiltoniano clásico se describe como

$$H(p, r) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + U(r), \quad (2.1)$$

donde p_i es el momento de la i -ésima partícula y U es el potencial efectivo. Considerando un sistema aislado, es decir, que no intercambia energía con su vecindad (la energía se conserva), las ecuaciones de movimiento de las partículas, son

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial r_i} = -\frac{\partial U}{\partial r_i} = F_i, \quad (2.2)$$

$$\dot{r}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{p_i}{m_i}, \quad (2.3)$$

donde F_i es la fuerza aplicada a la i -ésima partícula. Sustituyendo la ecuación 2.3 en 2.2, obtenemos la segunda ley de Newton

$$F_i = m_i \ddot{r}_i. \quad (2.4)$$

Entonces, DM consiste esencialmente en la integración de las ecuaciones de movimiento mediante algún método numérico¹². Basado en esta aproximación de DM, una simulación puede ser vista como un sistema que evoluciona en un periodo de tiempo donde las partículas se mueven en un espacio de fases a lo largo de sus trayectorias determinadas por las ecuaciones de movimiento [Haile 92].

La aplicación de los conceptos de DM a sistemas compuestos por átomos es estandar, pues la información acerca del sistema como el número, tipo, masa específica de los átomos y potencial de interacción son definidos primeramente. La configuración inicial del sistema incluye las posiciones y velocidades de los átomos en el tiempo t_0 ($t_0 = 0$). Las posiciones iniciales, $r_i(t_0)$, son establecidas en función a criterios sobre las propiedades cristalográficas del material de interés y las velocidades iniciales, $v_i(t_0)$, son definidas en función de la temperatura inicial dada. Es decir, haciendo uso de la mecánica estadística¹³, las velocidades pueden ser calculadas para una temperatura usando la distribución de Maxwell-Boltzmann. El valor del paso de tiempo Δt , que corresponde a la variable de integración, tiene que ser asignado antes de iniciar el proceso de simulación puesto que es útil para integrar precisamente las ecuaciones de movimiento. El primer paso de la simulación corresponde al cálculo de las fuerzas aplicadas a los átomos en t_0 . Luego, incrementando el valor de Δt , las posiciones, velocidades, fuerzas, energías y desplazamiento de los átomos son sucesivamente calculados para $t + \Delta t$ al integrar las ecuaciones de movimiento 2.2, 2.3 (o 2.4). Este proceso se repite hasta el número de iteraciones elegido con un

¹²Existen dos métodos comunes de integración en el tiempo para cálculos de DM, uno es el algoritmo de Verlet y el otro el de predictor-corrector [Ercolessi 97].

¹³Dependiendo que deseamos calcular respecto a las variables termodinámicas, debemos utilizar simulación en una colectividad microcanónica o canónica [Andersen 80].

análisis previo. Todos los pasos del proceso de simulación indicados líneas arriba se resumen en un diagrama de flujo sencillo que se muestra en la figura 2.7.

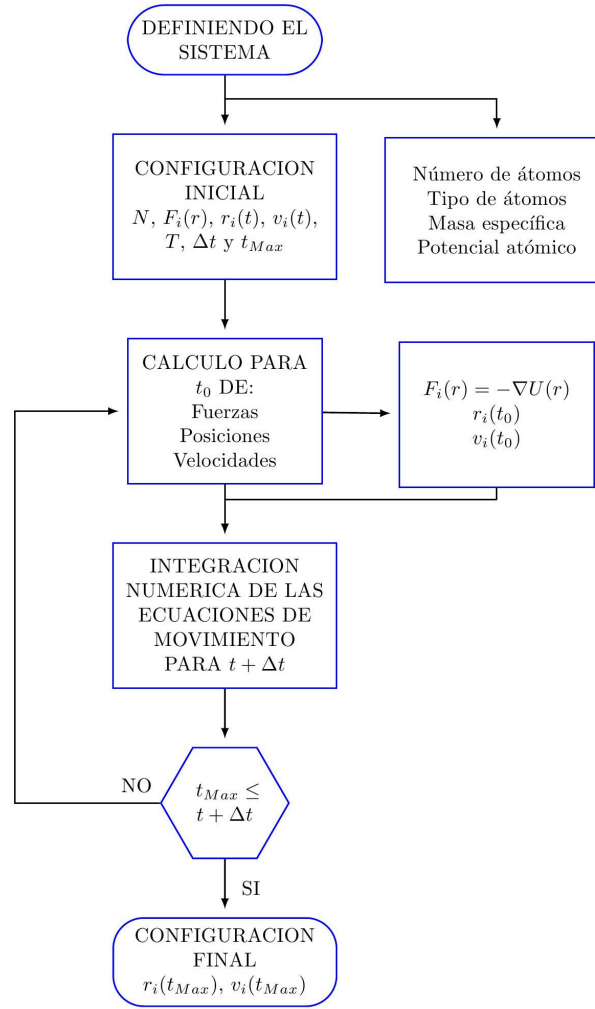


Figura 2.7: Algoritmo estandar para la simulación de dinámica molecular.

Esta aplicación de DM, es valida para una gran variedad de materiales en un amplio rango de temperaturas; es decir, comparando la longitud de onda de De Broglie ($\lambda^2 = 2\pi\hbar^2/mk_B T'$) con la constante de red ($a \sim 10^{-10}m$), encontramos que para $T > T' = 2\pi\hbar^2/mk_B a^2$ el sistema se comporta clásicamente¹⁴. La variedad mencionada donde se aplica DM incluye a nano-partículas, nano-hilos, nano-tubos, biomoléculas, etc (véase la figura 2.6). También hay otros aspectos de interés donde la DM brinda contribuciones importantes; por ejemplo en defectos, superficies, fracturas, fricciones, etc. De seguro DM es un método potente, más aún cuando el efecto de miles

¹⁴Para nuestros sistemas mono-metálicos de Ag y Cu $T' < 1K$.

de átomos en un sistema es de interés. Sin embargo, como todo método tiene sus limitaciones como el uso y realismo de fuerzas clásicas [Ercolessi 97], debido a que la interacción cuántica simplemente está expresada en forma funcional con pocos parámetros. Hoy en día se tiene varios paquetes para ejecutar una simulación de DM. En el presente trabajo se utilizó: (1) El *software* XDM¹⁵ para la generación de los NHs. (2) El paquete CDM¹⁶ para el cálculo estructural, y (3) programas en lenguaje Fortran para el cálculo electrónico. Todos los cálculos tienen esta secuencia (1), (2), (3).

2.4. Propiedades de los nano-hilos

Los NHs, debido a su baja dimensionalidad, gran área superficial y posible efecto de confinamiento en su región transversal, exhiben propiedades físicas y/o químicas intermedias entre los materiales *bulk* y las moléculas. Por tal motivo, en esta sección se mostrarán reportes sobre la variación de las propiedades debido al cambio del tamaño, diámetro, forma, composición, etc.

2.4.1. Propiedades estructurales

En los NHs la razón entre superficie y volumen es muy grade, esto conduce a la reorganización de los átomos superficiales. Mediante el método de simulación *ab initio*, se observó que los átomos superficiales de NHs de Ge se reordenan con mayor facilidad que los átomos que están más cerca al centro. Las secciones transversales de estos NHs en la dirección [110] tenían formas cilíndricas para diferentes diámetros a diferencia de [001] y [111] (véase la figura 2.10 (a)) [Medaboina 07]. En otro estudio similar se observa que NHs de GaN (nitruro de galio) adquieren un ordenamiento en la dirección $(10\bar{1}0)$, con una mayor estabilidad, ya que su energía superficial es menor que de la superficie $(11\bar{2}0)$, cuyas secciones transversales tienen formas hexagonales y triangulares [Carter 08].

También se ha reportado (mediante estudios de DM) que las secciones transversales de NHs de Au en dependencia con la temperatura poseen formas cilíndricas y coaxiales, donde la estructura más representativa es la fcc de orientación (111). Estas estructuras están compuestas por capas y se estabilizan al incrementar la temperatura por encima de 300 K, cuyos puntos de fusión son menores a 1100 K; es decir, por debajo de la temperatura de fusión del *bulk* [Bilalbegović 00a]. Otras estructuras de NHs metálicos poseen multicapas y capas llenas, este comportamiento depende del tipo de metal y de su configuración inicial [Bilalbegović 00b]. Justamente, la configuración inicial (partiendo de una red cristalina) genera diferentes estructuras, lo cual se observa en la variación de la energía total de enlace respecto a la longitud de los NHs (véase la figura 2.8 (a)). Este mismo detalle también se observa en estructuras no cristalinas para NHs de Al y Pb, donde la energía total varía con respecto a la inversa del radio de los NHs (véase la figura 2.8 (b) y (c)).

¹⁵Es un programa de DM creado por el grupo de J. Rifkin: <http://xmd.sourceforge.net/>.

¹⁶Herramienta útil para el procesamiento de datos generados a través de DM [Lobato 08].

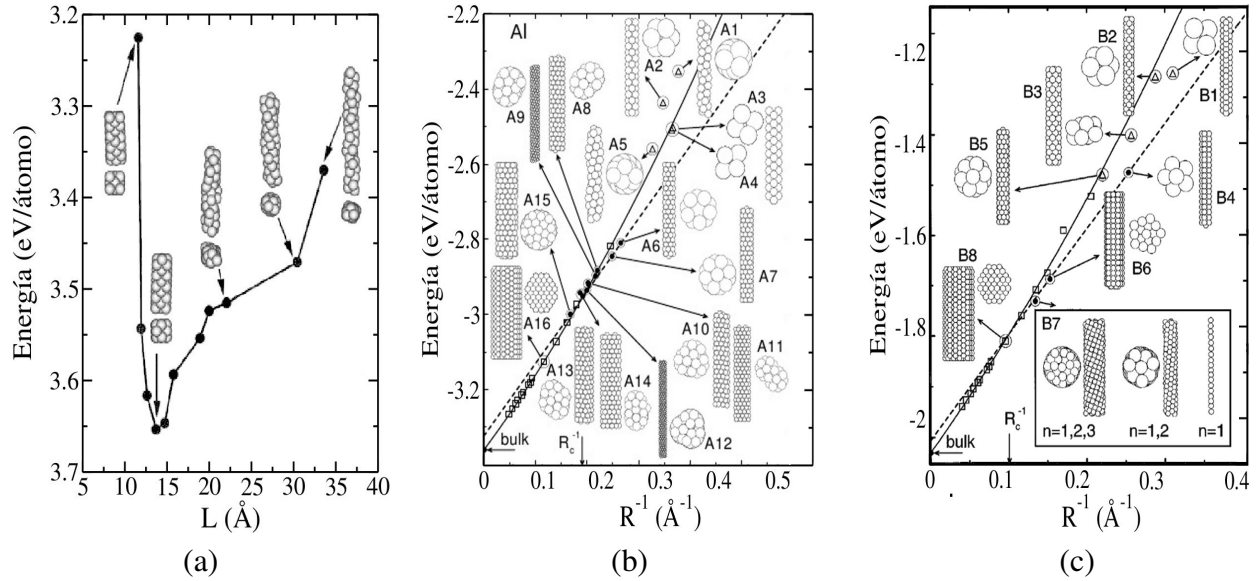


Figura 2.8: Variaciones de la energía de enlace respecto a la longitud y radio que poseen las estructuras óptimas de NHs de Ni (a) (gráfica tomada de la referencia [Zhang 04]), de Al (b) y Pb (c) (gráficas tomadas de la referencia [Gülseren 98]), respectivamente.

2.4.2. Propiedades mecánicas

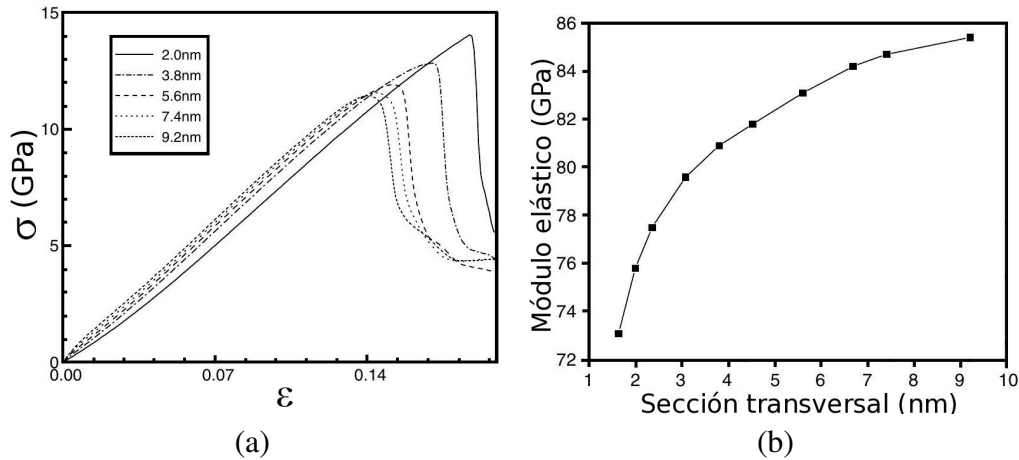


Figura 2.9: (a) Variaciones de la curva de tensión mecánica (σ) versus la deformación (ϵ) para diferentes tamaños de la sección transversal del hilo. (b) Diagrama del módulo de Young como función de la sección transversal del NHs de Cu. Gráficas tomadas de la referencia [Wu 06].

En la mayoría de estudios de NHs mediante simulación de dinámica molecular el objetivo se ha centrado en entender el comportamiento de las propiedades mecánicas bajo la influencia que ejercen las acciones externas, tales como: compresión [Makeev 06, Jing 09, Wen 10b], tracción o estiramiento [Ju 04, Peláez 09], torsión [Weinberger 10], tensión y deformación [Ikeda 99,

Koh 06, Sutrarakar 08, Wen 10a, Wang 10, Huang 11, Guo 11, Yuan 12], respecto al tamaño y su estructura. Un ejemplo de ello fue reportado por H. A. Wu [Wu 06], donde observó que la relación entre tensión y deformación varía conforme se incrementa el tamaño, especialmente incrementando la sección transversal (véase la figura 2.9 (a)), al igual que los módulos elásticos o módulo de Young (véase la figura 2.9 (b)). Estas variaciones también se observan al incrementar la temperatura. Estos resultados indican el rol importante que juegan los átomos superficiales en el mecanismo de NHs de Cu ya que constituyen varias capas de átomos en la estructura [Wu 04, Wu 06].

2.4.3. Propiedades electrónicas

Los valores de energía de una partícula son discretos siempre y cuando esta se encuentre en un volumen limitado; esto es debido a las condiciones de frontera a las que está sujeta. Por lo tanto, de la ecuación C.12 (desarrollado en el apéndice C) observamos un confinamiento de electrones en la sección transversal del hilo, ello produce una separación entre los estados energéticos sucesivos y esta separación aumenta a medida que disminuye el diámetro del NH, conduciendo a un incremento en la banda prohibida (*gap*) entre los estados energéticos ocupados y desocupados. Como se espera de lo comentado anteriormente, existe la dependencia del *gap* respecto a su diámetro y orientación [Medaboina 07, Chen 09], como muestra la figura 2.10 (b).

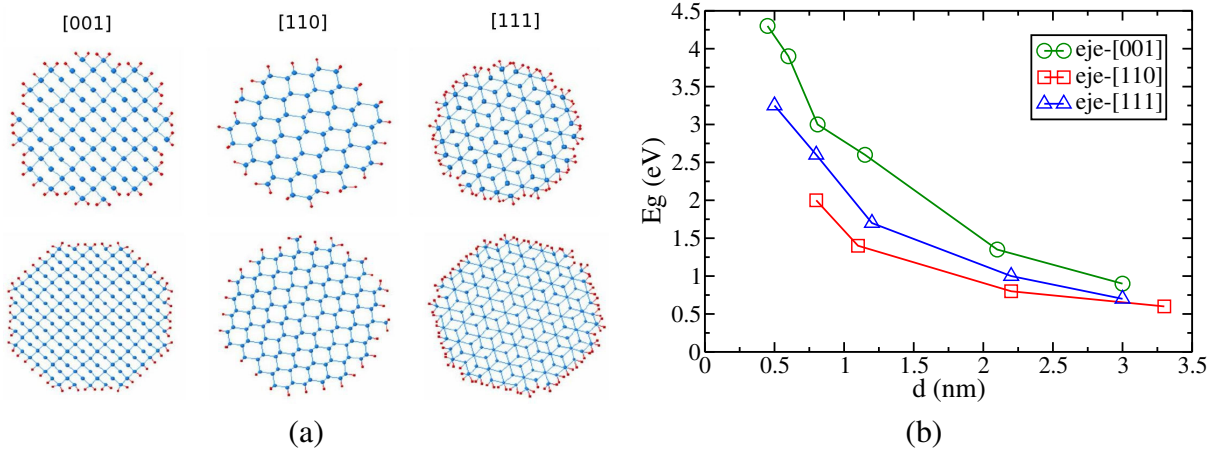


Figura 2.10: (a) Secciones transversales de NHs de Ge, para tres direcciones. (b) Diagrama de la dependencia del *gap* con el diámetro de NHs de Ge. Imágenes editadas de la referencia [Medaboina 07].

El transporte electrónico en NHs metálicos depende de la longitud, dimensión lateral, mecanismo de elongación y grado de desorden. Así durante la elongación, la conductancia exhibe pasos de cuantización periódica ($2e^2/h$) con ciertas características [Pascual 95]. Esta misma evolución discreta de la conductancia respecto al radio y/o diámetro también se muestra en NHs de Ag [Jia 07] y de Au [Wang 01a, Jelínek 08]. Además se ha reportado una disminución de la conductancia respecto al incremento del campo eléctrico en NHs de Cu [He 08]. Otra cantidad impor-

tante, como la densidad de estados electrónicos EDOS (del inglés *Electronic Density of State*) de NHs de Au, dependen de su diámetro, alcanzando un comportamiento tipo *bulk* en la transición estructural amorfa-cristalina [Wang 01a] (véase la figura 2.11). Comúnmente, la descripción de la estructura electrónica de los NHs se hace empleando un Hamiltoniano *tight-binding* que considera solo orbitales ortogonales *s*, el cual es aplicado a diferentes NHs [Wang 01a, Zhao 03]. Existen otros modelos para la descripción de la EDOS, donde se muestra variaciones de la EDOS respecto a la forma de la sección transversal en NHs de Cu y Na [Opitz 02].

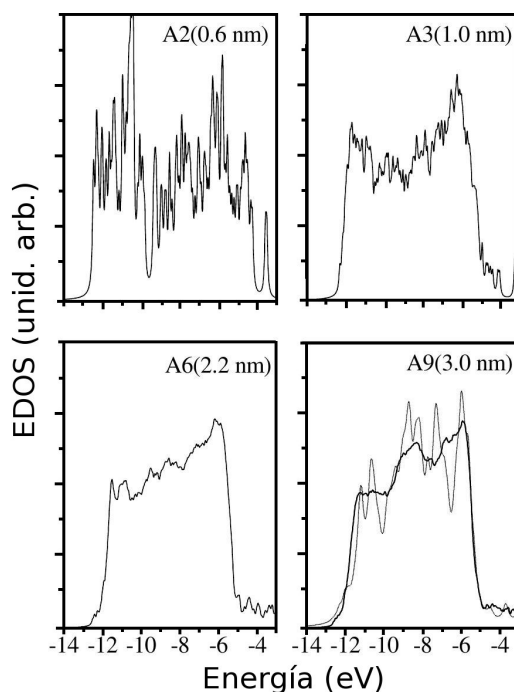


Figura 2.11: Perfil de la densidad de estados electrónicos (EDOS) como función del diámetro (entre paréntesis) del NH de Au: para valores pequeños tenemos picos discretos y conforme aumenta el tamaño del NH la EDOS va tomando la forma del *bulk* (línea punteada). Gráficas tomadas de la referencia [Wang 01a].

2.4.4. Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas dependen principalmente de la longitud, diámetro y orientación del hilo [Duan 00, Bruno 07], cuyo comportamiento se describe en términos del confinamiento cuántico y efectos anisotrópicos relacionados a la cuasi-unidimensionalidad de los NHs. Dicha conducta, altamente anisotrópica, tiene que ser explicada en términos de la estructura geométrica del eje de crecimiento con orientaciones diferentes, a través del método *ab initio* [Bruno 07]. Los estados energéticos de materiales de baja dimensionalidad, cercanos a los límites de la banda, son densamente poblados, esto mejora la probabilidad para que se produzca la transición óptica. En particular, los NHs semiconductores tienen una banda prohibida directa por lo que presen-

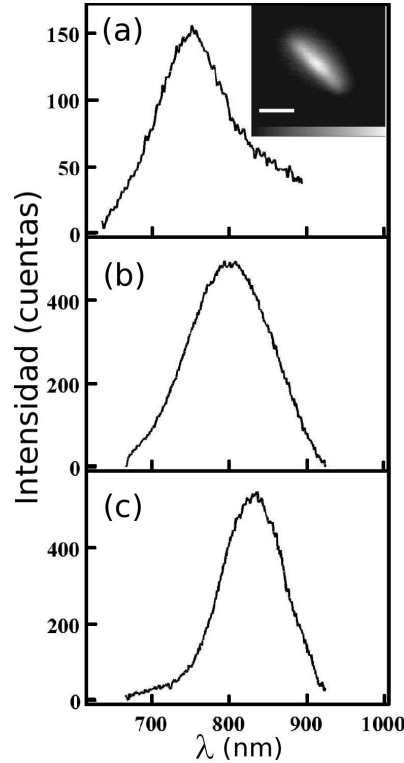


Figura 2.12: Espectros de fotoluminiscencia (FL) sobre tres NHs de GaAs a temperatura ambiente. Los picos máximos de FL en (a), (b) y (c) son 752, 794 y 836nm, respectivamente. Dentro de (a) se muestra una imagen de FL total integrada para 10s con escala de $2\mu m$. Gráficas tomadas de la referencia [Duan 00].

tan propiedades ópticas atractivas [Djurišić 06, Agarwal 06] (véase la figura 2.12). En principio, estas propiedades de los NHs semiconductores permiten la realización y diseño de circuitos foto-electrónicos por su avanzada tecnología basada en esos elementos [Duan 00, Djurišić 06, Agarwal 06].

2.4.5. Propiedades magnéticas

Los cálculos *ab initio* muestran que las propiedades magnéticas de NHs metálicos están relacionadas a su sección transversal (diámetro) [Zabala 02, Wang 03b] y su estructura [Wang 03b] (véase la figura 2.13). Para NHs ultra delgados de Rh, las estructuras hexagonal y pentagonal tienen particularmente altos momentos magnéticos y pueden ser usualmente ferromagnéticos. El comportamiento electrónico y magnético de estos NHs ultra delgados son similares al de los sistemas de baja dimensionalidad (*cluster* de Rh y superficies), cuyos cálculos fueron realizados usando un Hamiltoniano *tight-binding* en una aproximación de Hartree-Fock [Wang 03b]. Similarmente, las medidas experimentales de estas propiedades en NHs de $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x=0.13$) exhiben un comportamiento ferromagnético con una temperatura de Curie de 37 K. Además, estos sistemas muestran curvas de histéresis de la magnetización a 5 K, confirmando un orden

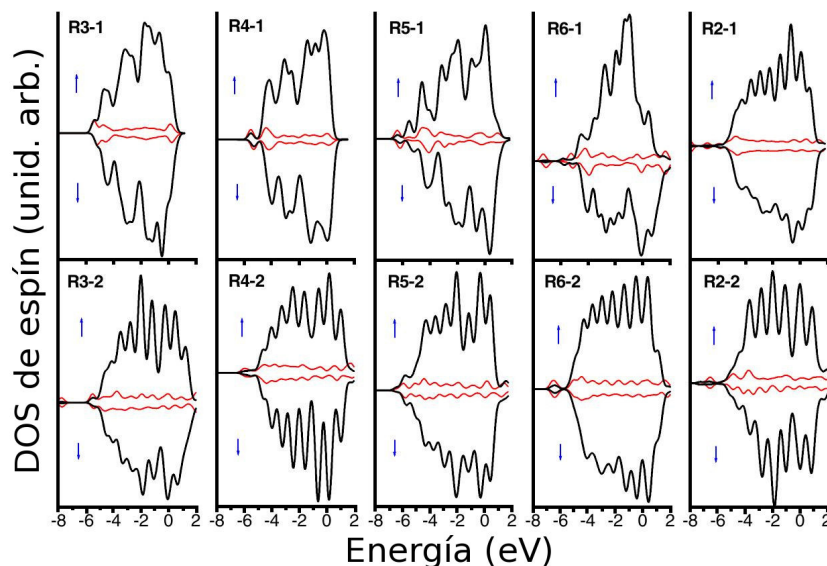


Figura 2.13: La EDOS para espines mayoritarios y minoritarios de electrones sp y d para NHs de Rh trigonal (R3), tetragonal (R4), pentagonal (R5), hexagonal (R6) y de doble núcleo (R2). Gráficas tomadas de la referencia [Wang 03b].

ferromagnético inducido por dopaje en la estructura [Chang 03].

2.4.6. Propiedades vibracionales

Similarmente a las propiedades anteriores, también existe una dependencia de las propiedades vibracionales, especialmente de la densidad de estados vibracionales VDOS (del inglés *Vibrational Density Of State*), respecto a la forma geométrica (diámetro y longitud) en NHs de Au [Bilalbegović 98, Wang 01a], Cu [Kang 03], Ti [Wang 01b] y Ni [Zhang 04]. Por ejemplo, B. Wang *et al.* [Wang 01a] indican que los comportamientos esperados de las propiedades vibracionales en muestras tipo *bulk* también son encontrados en NHs de Au de 3nm de diámetro con estructura cristalina fcc, mostrando una frecuencia de vibración máxima alrededor de 4.7 THz (véase la figura 2.14 (a)). Sin embargo, para NHs con diámetros entre $[1.6, 2.8]\text{nm}$ (A4-A8) se observa un pico adicional a 4.2 THz y que gradualmente desaparece al incrementar el diámetro hasta 3nm (A9). Este pico está relacionado con los modos vibracionales entre las capas atómicas de la superficie epitaxial. Además, para diámetros pequeños entre $[0.5, 1]\text{nm}$ (A1-A3) con estructura helicoidal, las bandas VDOS son discretas debido a la ausencia de simetría espacial.

Por otro lado, H. Y. Zhang *et al.* [Zhang 04] compararon la VDOS del *bulk* de Ni, indicando que los cambios significativos en las propiedades vibracionales de NHs de Ni aparecen en la región de frecuencias bajas y altas. Los picos de la VDOS a frecuencias bajas es debido a la expansión en la estructura, mientras que a frecuencias altas la VDOS se ensancha cuando se comprime la estructura. Los NHs de Ni en la región de frecuencias bajas presentan un pico alto a 0.07 THz , mencionando que los picos provienen de movimientos vibracionales colectivos

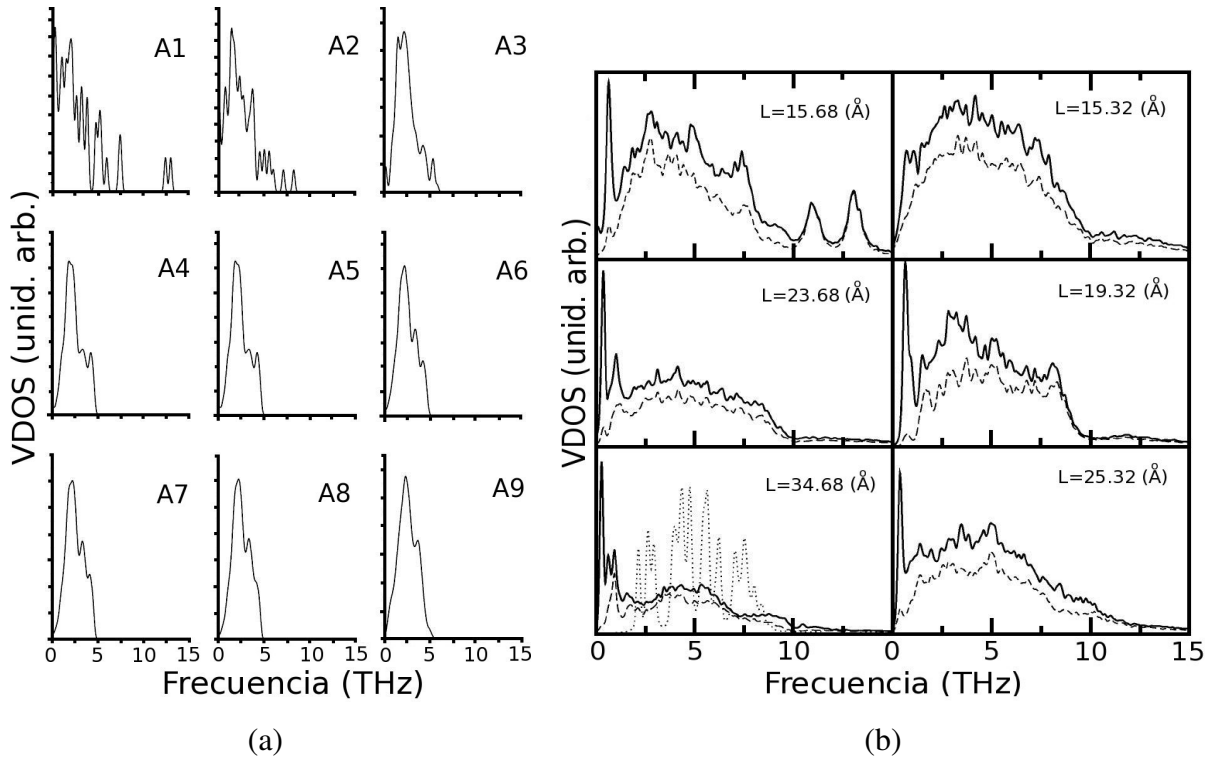


Figura 2.14: (a) Densidad de estados vibracionales (VDOS) de NHs de Au para diámetros desde 0.5 hasta 3 nm (A1-A9), donde A9 tiene un comportamiento tipo *bulk* (gráficas tomadas de la referencia [Wang 01a]). (b) VDOS para NHs de Ni (línea sólida), la línea discontinua es para modos de vibración a lo largo del eje del hilo, y la línea punteada, del cuadro inferior izquierdo, es para el *bulk* de Ni (gráficas tomadas de la referencia [Zhang 04]).

perpendiculares al eje del hilo (véase la figura 2.14 (b)) y que, en general, la geometría del hilo puede desplazar los picos altos de estos modos colectivos.

Capítulo 3

Conceptos básicos

Como ya se ha indicado en capítulos previos, las propiedades físicas de los nanomateriales, especialmente de los NHs, tienen una dependencia crítica de su estructura. Por tal motivo, en este capítulo daremos a conocer algunas técnicas, métodos y/o cantidades físicas que nos ayudan a estudiar las propiedades estructurales y electrónicas que poseen los NHs en contraste con su contraparte macroscópica, las cuales son utilizadas en la actualidad en diferentes estudios teórico-computacionales.

3.1. Estructura atómica

3.1.1. Orden y desorden estructural

En la formación de materiales, la acción básica que utiliza la naturaleza consiste en combinar átomos para formar moléculas que posteriormente forman el sólido, donde la unión o enlace entre ellos es un efecto de la interferencia cuántica de las funciones de onda de los electrones. Ahora bien, podemos tener sistemas cristalinos, aperiódicos y amorfos, los cuales tienen ciertas simetrías. Así, los cristales periódicos poseen simetría traslacional y rotacional; los cristales aperiódicos (o quasicristales) poseen simetría rotacional mas no traslacional, pero si orden o correlación a largo alcance. Por último las estructuras amorfas solo poseen orden a corto alcance (como se observa en la figura 3.1).

Con estos conceptos generales de orden y desorden ya podemos abordar el estudio de los NHs metálicos pues a diferencia de los sólidos, estos tienen la influencia de la superficie que afecta apreciablemente la estructura y por consiguiente sus propiedades físicas. Así, el estudio de este tipo de estructuras obtenidas con diferentes velocidades de enfriamiento muestran variaciones en el orden o desorden estructural según sea el caso. Si los NHs y *clusters* presentan orden, entonces deben tener un solo tipo de estructura (celda unitaria). Al contrario, si presentan desorden esto estará representado por varios tipos de estructuras locales. Las magnitudes que nos ayudan a darnos cuenta de esos detalles o mejor dicho que nos permiten caracterizar los NHs, mencionando que tipo de estructura es y que porcentaje esta presente en todo el sistema, son la

función de correlación de pares y la técnica de índices de pares, mencionadas en las secciones 3.1.4 y 3.1.5.

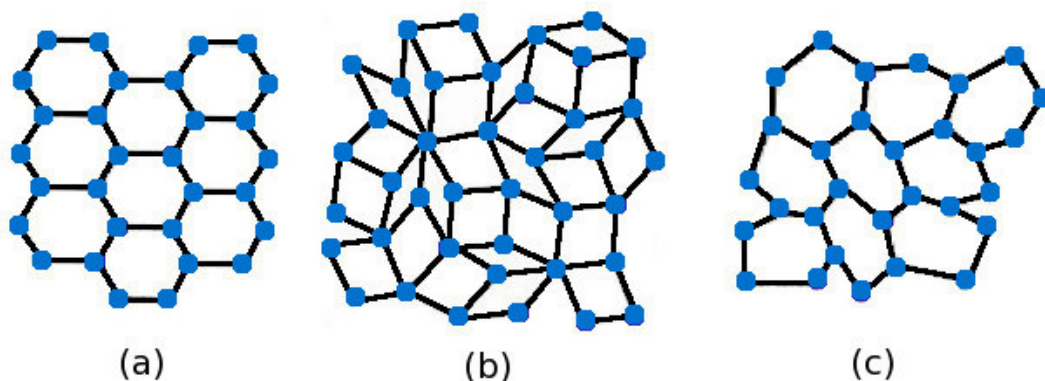


Figura 3.1: Ilustración en dos dimensiones del teselado o embaldosado del espacio a través de distintas celdas unitarias. (a) estructura ordenada y periódica de una celda hexagonal, (b) estructura aperiódica con dos celdas poligonales regulares (teselado de Penrose), y (c) estructura desordenada sin celda unitaria definida.

El estudio de la estructura de varios materiales de estado cristalino, cuasicristales y sólidos amorfos, tiene una diversidad enorme y décadas de investigación y desarrollo en la física de estado sólido. Pero a escalas del orden de los nanómetros, los estudios de las estructuras óptimas de diversas formas geométricas, como se muestra en la figura 3.2, conducen a novedosas propiedades [Rao 04, Sattler 11], dado que la nanoestructura varía drásticamente con respecto al tamaño y con ello las demás propiedades [Eberhardt 02, Baletto 05, Sun 07]. Similarmente ocurre en los NHs donde la estructura depende del diámetro y/o longitud [Bilalbegović 98, Zhang 04]. Pero como se dijo en el párrafo inicial, esta disposición atómica expresada en algún tipo de estructura es el resultado de la interacción interatómica, lo cual será expuesta a continuación.

3.1.2. Potenciales interatómicos

Los potenciales de interacción en los sistemas físicos, no solamente es un tema relevante en la física del estado sólido [Ashcroft 76] si no en la Física General. Pero en el campo de la simulación y modelamiento de materiales (mediante DM) la utilidad y elección del potencial de interacción interatómico se vuelve importante [Ercolessi 97], pues de esto dependerá el correcto comportamiento cuántico del colectivo de átomos, lo cual se manifestará en las propiedades macroscópicas y otras cantidades físicas y químicas del material¹. En la actualidad, la diversidad de estos potenciales interatómicos para distintos estados de la materia provienen del diseño y elaboración de las mismas por diferentes grupos de investigación [Mendeleev 03], implementando ello de acuerdo a las necesidades del estudio que se vaya a realizar. Podemos decir que este diseño

¹Por ejemplo; parámetros de red, constantes elásticas, calores específicos, temperatura de fusión, energía de formación de vacancias, etc.

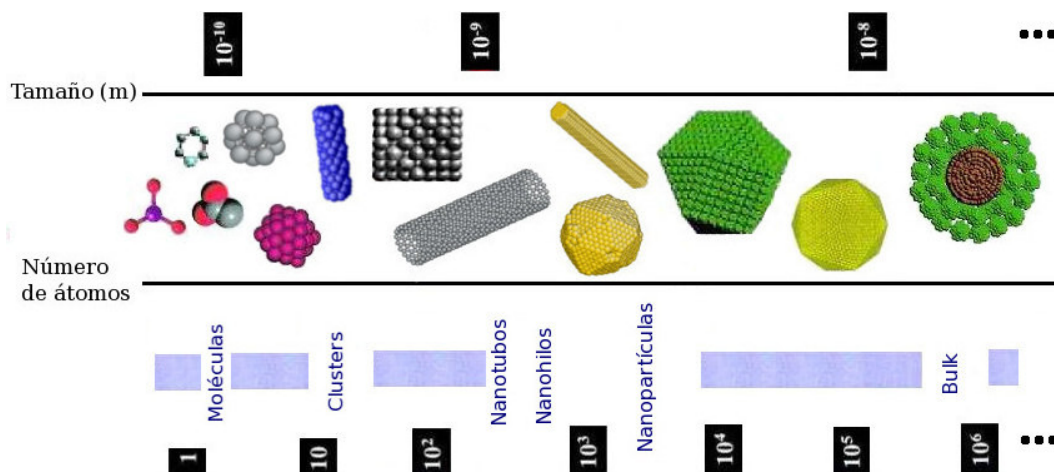


Figura 3.2: Diversas formas de estructuras respecto al tamaño y número de átomos para el estudio de nanomateriales en la actualidad.

involucra dos pasos frecuentes: (1) Seleccionar una forma analítica para el potencial y (2) encontrar una parametrización para las funciones que constituyen la forma analítica ya elegida. Para ello, estos potenciales son elaborados con una descripción de primeros principios y acompañados de un ajuste de las funciones a los datos experimentales. Un conjunto de estos potenciales para metales y semiconductores son; *glue model*, *embedded atom method*, *Finnis-Sinclair potential*, *Stillinger-Weber potential*, *Tersoff potential*, etc [Ercolessi 97].

A continuación mencionaremos los potenciales utilizados en el presente trabajo (TB-SMA² y EAM-DFT³), pues tiene aplicaciones a un amplio rango de sistemas nanoscópicos tales como NHs, NPs y *clusters*.

Potencial *Tight-Binding*

Este potencial tiene su fundamento en la aproximación de los segundos momentos para el esquema *Tight-Binding* (TB-SMA) desarrollado por F. Cleri y V. Rosato para metales de transición y aleaciones [Cleri 93]. En dicho modelo, cada momento μ_k puede ser interpretado como una contribución a la EDOS obtenidos al calcular los productos de los elementos de la matriz del Hamiltoniano electrónico asociado a todas las posibles trayectorias cerradas determinadas por k saltos del electrón. El primer momento μ_1 está relacionado con la energía de banda central, el segundo momento μ_2 describe a las energías de enlace, obtenidas de forma experimental, que son proporcionales al ancho medio de la DOS. Y los momentos de mayor orden pueden ser expresados en una forma analítica acompañada de técnicas como el método de Recursión⁴. Si las

²Second-Moment Approximation of the Tight-Binding scheme.

³Embedded Atom Method-Density Functional Theory.

⁴Para mayores detalles de la implementación del método de Recursión y observar la importancia de la teoría de los momentos, véase la referencia [Torres 09].

integrales de *hopping*⁵ son funciones que solo dependen de la distancia radial entre los átomos i y j , la energía de banda es proporcional a la raíz cuadrada de μ_2 [Cleri 93].

Entonces, a través de esta aproximación, la energía cohesiva total es descrita por la suma de una energía de banda más una energía repulsiva de corto alcance

$$E_{total} = \sum_i (E_i^{Band} + E_i^{Rep}), \quad (3.1)$$

con

$$E_i^{Band} = - \left[\sum_{j, (r_{ij} \leq r_c)} \xi_{\alpha\beta}^2 \exp(-2q_{\alpha\beta}(\frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}} - 1)) \right]^{-\frac{1}{2}}, \quad (3.2)$$

donde ξ es una integral de *hopping* efectiva considerada constante sólo a los primeros vecinos en una red con índices $\alpha\beta$, r_{ij} es la distancia entre los átomos i y j , r_c es el radio de corte o *cut-off* que limita la interacción atómica a cierta longitud, r_0 corresponde la distancia a primeros vecinos y q describe esa dependencia sobre la relativa distancia interatómica. El segundo término energético es la interacción repulsiva entre iones y es de la forma de Born-Mayer (para asegurar la estabilidad del cristal) y se describe como

$$E_i^{Rep} = \sum_j A_{\alpha\beta} \exp \left(-p_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}} - 1 \right) \right). \quad (3.3)$$

Los parámetros libres ξ , A , p , q y r_0 del esquema TB-SMA son ajustados a valores experimentales de energía cohesiva, parámetros de red y constantes elásticas independientes tomando en cuenta condiciones de equilibrio para metales fcc [Cleri 93, Kojima 04]. Estos parámetros se muestran en el cuadro 3.1, donde en el presente trabajo se utilizó este potencial para NHs de Ag generando estructuras óptimas bajo la velocidad de enfriamiento.

Potencial del método del átomo incrustado

El método del átomo incrustado EAM (del inglés *Embedded Atom Method*), basado en la teoría del funcional de la densidad DFT (del inglés *Density Functional Theory*) e inicialmente aplicado al estudio de superficies y defectos en metales, fue desarrollado por M. S. Daw y M. I. Baskes [Daw 84] y posteriormente determinado empíricamente para describir metales con estructura fcc como Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt [Foiles 86, Doyama 99] y metales con estructura bcc [Doyama 99], usados en la actualidad en la simulación de DM. El punto de inicio del EAM es la observación en la densidad electrónica total en un metal y que es razonablemente aproximado por una superposición lineal de las contribuciones de todos los átomos, que se asume son esféricamente simétricos. La densidad electrónica en la vecindad de cada átomo puede ser expresada como la suma de la contribución de la densidad del átomo en cuestión más la densidad electrónica de todos los átomos vecinos. Esta última contribución a la densidad electrónica es

⁵Conocidas como integrales *overlap*, puesto que son elementos de la matriz del Hamiltoniano electrónico que describen el solapamiento de las funciones de onda TB.

Cuadro 3.1: Parámetros del potencial TB para algunos metales de transición y dos metales simples (Al y Pb). Datos tomados de la referencia [Cleri 93].

	$A(eV)$	$\xi(eV)$	p	q
Ni	0.0376	1.070	16.999	1.189
Cu	0.0855	1.224	10.960	2.278
Rh	0.0629	1.66	18.45	1.867
Pd	0.1746	1.718	10.867	3.742
Ag	0.1028	1.178	10.928	3,139
Ir	0.1156	2.289	16.98	2.691
Pt	0.2975	2.695	10.612	4.004
Au	0.2061	1.79	10.229	4.036
Al	0.1221	1.316	8.612	2.516
Pb	0.098	0.914	9.576	3.648

una función suave con variación en la posición. Por ello se puede definir una energía *embedding* que es independiente (en promedio) de la distribución electrónica [Foiles 86, Johnson 88].

Mediante el método EAM se obtiene un potencial semi-empírico cuyas ecuaciones básicas describen la energía interna total como la suma de una función dependiente de la densidad electrónica más otra función que describe la interacción de pares. Entonces,

$$E_{total} = \sum_i F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j(i \neq j)} \phi_{ij}(r_{ij}), \quad (3.4)$$

$$\rho_i = \sum_{j(\neq i)} f_j(r_{ij}), \quad (3.5)$$

donde F_i es la energía *embedding* (término para incrustar un átomo en una densidad electrónica), ρ_i es la densidad electrónica en el átomo i debido a los demás átomos, $\phi_{ij}(r_{ij})$ es el potencial de pares entre los átomos i y j como una función de la distancia de separación entre ellos, f_j es la contribución a la densidad electrónica por parte del átomo j . En los cálculos teóricos para un modelo fcc de corto rango la densidad electrónica es aproximada por un término exponencial y el potencial de pares tiene la misma forma analítica [Johnson 88], por lo que tendríamos

$$f(r) = f_e \exp \left[-\beta \left[\frac{r}{r_e} - 1 \right] \right], r \leq r_c, \quad (3.6)$$

$$\phi(r) = \phi_e \exp \left[-\gamma \left[\frac{r}{r_e} - 1 \right] \right], r \leq r_c. \quad (3.7)$$

Con estas últimas dos ecuaciones el modelo es completo y la energía *embedding* sería

$$F(\rho) = -E_c \left[1 - \frac{\alpha}{\beta} \ln \left[\frac{\rho}{\rho_e} \right] \right] \left[\frac{\rho}{\rho_e} \right]^{\frac{\alpha}{\beta}} - \Phi_e \left[\frac{\rho}{\rho_e} \right]^{\frac{\gamma}{\beta}}, \quad (3.8)$$

Cuadro 3.2: Datos de entrada (los cinco primeros) y parámetros del potencial (los cinco últimos) para algunos metales, donde E_{UF} es la energía de formación de vacancias sin relajamiento y G es el módulo de corte Voigt-promedio. Datos tomados de la referencia [Johnson 89].

	$\Omega(\text{\AA}^3)$	$E_c(\text{eV})$	$E_{UF}(\text{eV})$	$\Omega B(\text{eV})$	$\Omega G(\text{eV})$	f_e	$\phi_e(\text{eV})$	α	β	γ
Cu	11.81	3.54	1.30	10.17	4.05	0.30	0.59	5.09	5.85	8.00
Ag	17.10	2.85	1.10	11.10	3.61	0.17	0.48	5.92	5.96	8.26
Au	16.98	3.93	0.90	17.70	3.29	0.23	0.65	6.37	6.67	8.20
Ni	10.90	4.45	1.70	12.28	6.45	0.41	0.74	4.98	6.41	8.86
Pd	14.72	3.91	1.54	17.92	4.99	0.27	0.65	6.42	5.91	8.23
Pt	15.06	5.77	1.60	26.60	6.12	0.38	0.95	6.44	6.69	8.57

donde E_c es la energía cohesiva del sistema, $\alpha = 3(\Omega B/E_c)$, Ω es el volumen atómico, B es el módulo de *bulk*, $\rho_e = 12f_e$, $\Phi_e = 6\phi_e$ y el sub-índice e indica la evaluación de propiedades en el equilibrio. Los cinco parámetros del modelo son f_e , ϕ_e , α , β y γ , los cuales se muestran en el cuadro 3.2 y son los que utilizamos en el presente trabajo para obtener estructuras óptimas de NHs de Cu bajo diferentes velocidades de enfriamiento, similar al caso del potencial TB. Conviene indicar que existen diferentes versiones del potencial EAM, los cuales se ajustan y comparan entre ellos para describir de mejor manera sistemas nanoscópicos y macroscópicos [Doyama 99, Mendeleev 03, Peláez 06].

3.1.3. Curva calorífica

La evolución de la energía total, o energía interna, respecto a la temperatura durante el proceso de calentamiento (fusión) ayuda a construir la curva calorífica $E(T)$. Con esta curva se monitorea la ocurrencia de la transición de fase del sistema, la cual implica un salto en la energía, si la transición es de primer orden, o en una derivada de la energía, si la transición es de segundo o mayor orden [Ercolessi 97]. Por otro lado, la temperatura de fusión, T_f , puede identificarse empleando la variación de la energía interna y la capacidad calorífica durante el calentamiento [Wen 04, Miao 05, Sankaranarayanan 07].

Comúnmente, en la transición de primer orden, ocurre la fundición del sistema pasando de estado sólido a líquido; es decir, el sistema abandona la estructura ordenada (puede ser cristalina) convirtiéndose en una estructura desordenada. Así, el salto en la curva calorífica, $E(T)$, corresponde al calor latente de fusión. Generalmente este salto ocurre a la temperatura de fusión del sistema⁶ [Gülseren 95, Bilalbegović 00a, Wen 04, Miao 05, Sankaranarayanan 07]. Ahora, llegando a una temperatura altísima para el sistema, invertimos el proceso ocurriendo también

⁶En los nanomateriales la temperatura de fusión varía de acuerdo al tamaño del sistema y en la mayoría de los casos es mucho menor a la de su contraparte macroscópica.

un salto en la energía interna, la existencia de esta variación notoria depende del valor de la velocidad de enfriamiento; es decir, con una velocidad lenta, el sistema termina en una estructura sólida-cristalina. En el proceso de enfriamiento (solidificación), la variación o salto en la energía es característica de la transición líquido-sólido o cristalización del sistema. Además, estas transiciones sólido-líquido (proceso de calentamiento) y líquido-sólido (proceso de enfriamiento) producen una curva de **histéresis**⁷, cuya presencia no es inusual y es esperada teóricamente (como se muestra en la figura 3.3) [Miao 05, Sankaranarayanan 07]. El efecto de la curva de histéresis está asociado a la transición amorfa-cristalina del nanomaterial, en el proceso de enfriamiento.

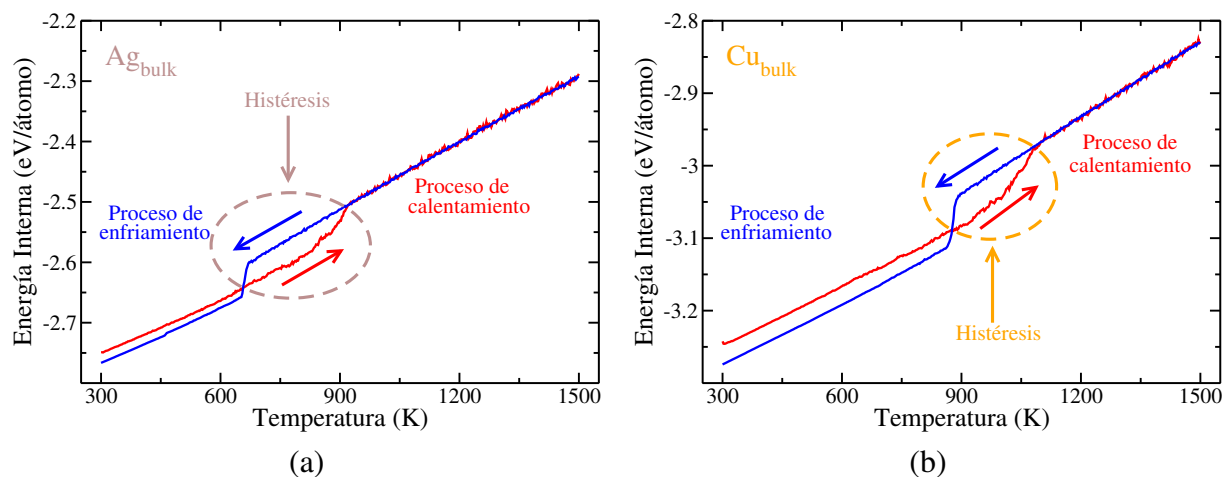


Figura 3.3: Curvas caloríficas calculadas para los procesos de calentamiento y enfriamiento de un *bulk* con 1372 átomos de (a) plata y (b) cobre. Se puede apreciar la curva típica de histéresis que se forma al calentar-enfriar el sistema bajo estudio.

Velocidad de enfriamiento

Como ya se comentó previamente, en la actualidad existe una gran diversidad de NHs, los cuales han sido obtenidos por diferentes métodos y técnicas experimentales. La producción de estos NHs tiene dificultades de orden o naturaleza técnica lo que genera defectos estructurales y necesita la manipulación de parámetros con cierta precisión tales como temperatura, presión, campos externos, etc, y que generalmente están vinculados con procesos de calentamiento y de enfriamiento⁸. En el proceso de enfriamiento necesitamos conocer cual es la razón de descenso o la **velocidad de enfriamiento** (*cooling rates*), κ , a la cual enfriamos (*freezing*) el sistema desde una temperatura alta (correspondiente al estado líquido) hacia una temperatura baja (correspondiente al estado sólido) [Zhou 05, Zhou 06, Qi 08], como se muestra en la figura 3.4 y en las curvas de histéresis (figura 3.3). Esta velocidad a la cual enfriamos los NHs desde el estado

⁷En la mayoría de materiales el punto de fusión y solidificación son iguales, pero en otros casos (NPs y NHs) no coincide, apareciendo una histéresis.

⁸Mediante el proceso de enfriamiento podemos enfriar materiales y obtener sólidos con una estructura cristalina o amorfa.

líquido se controla en la simulación a través de la razón,

$$\kappa \propto \frac{\Delta T}{dt}, \quad (3.9)$$

donde ΔT es la tasa de descenso a la cual bajamos la temperatura en el sistema que se encuentra en el estado líquido y dt es el paso de tiempo de la simulación cuyos valores pueden ser fentosegundos (fs), picosegundos (ps) o nanosegundos (ns), que además está relacionado con el tiempo de relajación de ciertas cantidades de interés del sistema [Ercolessi 97] (este valor es útil para la integración numérica de las ecuaciones de movimiento).

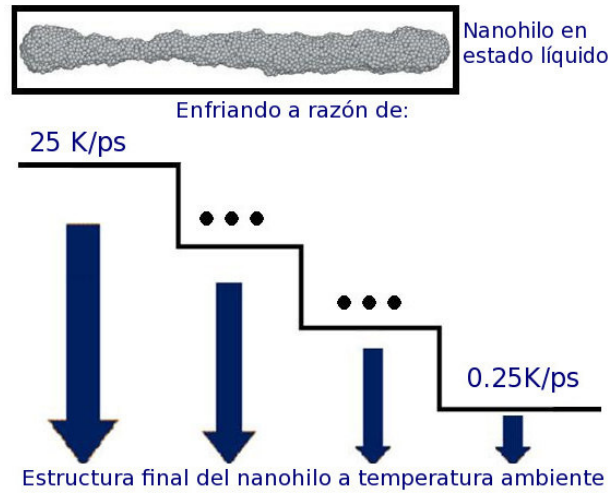


Figura 3.4: Esquema del empleo de κ sobre un NH de Ag en estado líquido. El valor de κ determinará que tipo de estructura se formará a 300 K.

En el presente trabajo hemos utilizado diferentes razones o velocidades de enfriamiento en la simulación de DM para obtener estructuras óptimas que se usan como referencia para calcular ciertas cantidades estructurales y electrónicas. Existen reportes de este tipo de estudios en NHs mono-metálicos de Au [Zhou 05], de Pd [Miao 05], de Cu [Zhou 06], de Ag [Qi 08, Cuba 11] y bi-metálicos de Pd-Rh y Pd-Cu [Sankaranarayanan 07]. Además, en el caso de NPs mono-metálicas de Ni [Qi 01], de Au [Chen 04], de Cu [Liu 07], de Ag [Tian 08, Qi 08, Lobato 09], de Mo [Shibuta 11] y bi-metálicas de Au-Cu [Han 04]. Allí se indica que a velocidades de enfriamiento rápidas ocurre una amorfización del sistema y a velocidades lentas una cristalización, bajo una transición de fase líquido-sólido.

3.1.4. Función de correlación de pares

La función de correlación de pares (FCP), denominada también función de distribución radial, $g(r)$, describe la probabilidad de encontrar un átomo a una distancia r de otro átomo, en un rango de distancia radial Δr . Esta cantidad es útil para el estudio de estructuras de materiales en estado líquido y sólido. En particular, para una distribución atómica elegimos un átomo de

referencia y contamos cuantos átomos hay en un primer cascaron radial pequeño (de primeros vecinos aproximadamente). Con eso tenemos un pico en la FCP puesto que localmente todas las estructuras (cristalina y amorfas) poseen orden a corto alcance. Posteriormente, se cuenta el número de átomos a la distancia de un cascaron radial de mayor tamaño, donde ahí debe variar la FCP (se puede tener un pico angosto o ancho) que dependerá de la disposición de los átomos en el material. Así, la FCP puede ser una distribución ordenada o desordenada (véase la figura 3.5 (a) y (b)). Una expresión que describe lo dicho anteriormente [Chen 04, Lobato 09], esta dada por la cantidad

$$g(r) = \frac{\langle \sum_{i=1}^N n_i(r, r + \Delta r) \rangle}{4\pi\rho r^2 \Delta r}, \quad (3.10)$$

donde $\rho = N/\Omega$ es la densidad atómica, N es el número de átomos en el sistema, Ω es el volumen de la celda unidad, $\langle n_i(r, r + \Delta r) \rangle$ es el número promedio de átomos dentro de un cascarón esférico de espesor Δr y, como se dijo, alrededor de un átomo arbitrario. Actualmente, la FCP es una herramienta útil para caracterizar nanoestructuras generadas mediante la simulación de DM para NHS de Ni [Ikeda 99], de Cu [Kang 03, Zhou 06], de Au [Zhou 05], de Ag [Qi 08, Cuba 11] y NPs de Au [Chen 04], de Cu [Liu 07], de Ag [Tian 08, Lobato 09, Medrano 10b], de Mo [Shibuta 11].

La posibilidad de determinar $g(r)$ directamente, por un lado, es a partir de las posiciones de las partículas en una distribución atómica, como se realiza en el presente trabajo (por ejemplo, la figura 3.5 (d)). Por otro lado, $g(r)$ se puede determinar indirectamente a través de la relación que guarda con el factor de estructura, obtenido por XRD o dispersión de neutrones [Yarnell 73]. Por tal motivo, existe otra expresión para la FCP relacionada con el factor de estructura $S(k)$ y es a través de la siguiente transformada de Fourier

$$S(k) = 1 + \rho \int g(r) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}. \quad (3.11)$$

Las mediciones de $g(r)$ para materiales cristalinos muestran picos agudos lo cual indica un tipo de estructura ordenada local y globalmente, y para materiales amorfos muestra un pico no tan angosto (debido al orden local) y luego unos picos anchos debido al desorden estructural.

3.1.5. Técnica de análisis de pares

La técnica de análisis de pares (TAP) es una herramienta útil para conocer el tipo de estructura local que existe en diferentes nanomateriales y fue desarrollada por Honeycutt y Andersen [Honeycutt 87]⁹. Si bien es cierto que la FCP nos da información sobre la estructura cristalina o amorfa del material bajo estudio (véase la figura 3.6), esta cantidad no indica la cantidad porcentual de cada estructura que está presente en todo el material.

⁹Técnica usada inicialmente por Blaisten (E. Blaisten-Barojas, *Kinam*, **6A**, 71 (1984).) para descomponer los primeros dos picos de la FCP.

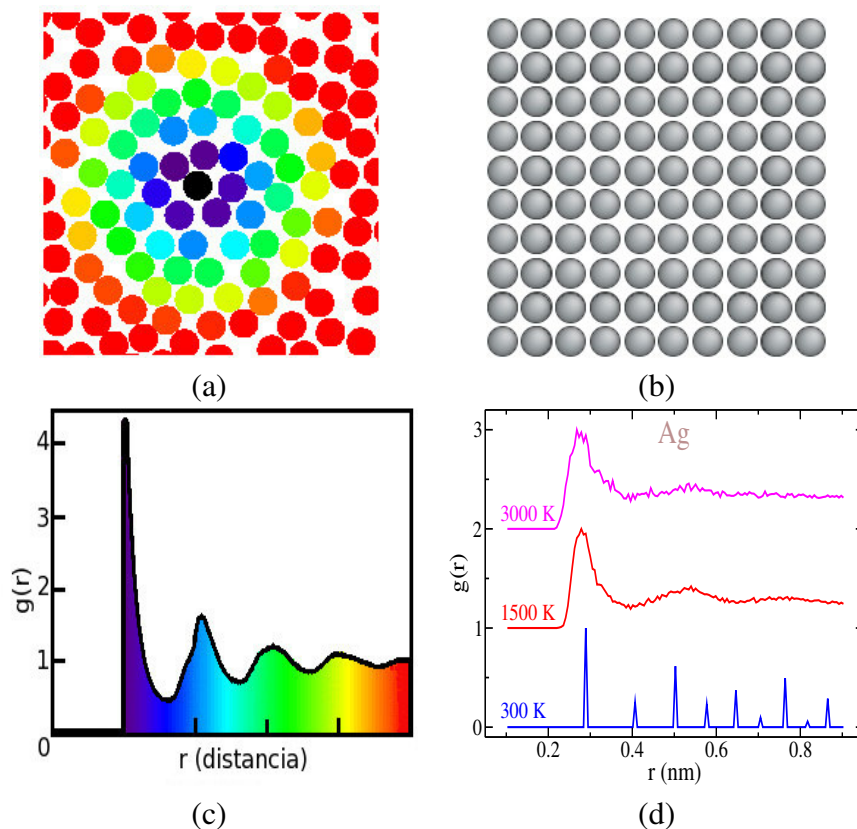


Figura 3.5: Ilustración en dos dimensiones de las distribuciones atómicas desordenadas (a) y ordenadas (b). En (c) se muestra la forma típica de la curva $g(r)$ para una distribución atómica arbitraria, como la indicada en (a). En (d) se muestra la curva $g(r)$ para la plata *bulk* de 1372 partículas en estado sólido cuya estructura cristalina es fcc (línea azul), estado líquido (línea roja) y estado gaseoso (línea magenta).

Este análisis local se realiza analizando el entorno de cada par de átomos vecinos y se representa con una notación compacta de cuatro índices i, j, m, l . El primer índice i representa el tipo de par raíz seleccionado, cuyo valor es 1 (si se refiere a los primeros vecinos) o 2 (si se refiere a los segundos vecinos). El segundo índice j representa la cantidad de vecinos comunes que comparte el par raíz elegido al inicio. El tercer índice m representa la cantidad de enlaces entre los vecinos comunes y el cuarto índice l se adicionó para diferenciar situaciones donde los tres índices i, j, m son similares para poder distinguir entre ellos. Por ejemplo, se tiene que los índices 1421, 1422 y 1551 representan estructuras locales tipo fcc, hcp e icosaédrica (ih), respectivamente (véase la figura 3.7). Adicionalmente, las estructuras locales tipo fcc e ih con defectos están caracterizadas por los índices 1431 y 1541, respectivamente.

Esta técnica, expresada en la abundancia de los índices A_{ijml} es adecuada para identificar, cuantificar y analizar los cambios en los tipos de estructuras locales provocados por los procesos de calentamiento y/o de enfriamiento. En la actualidad se utiliza tanto la FCP y la TAP para el

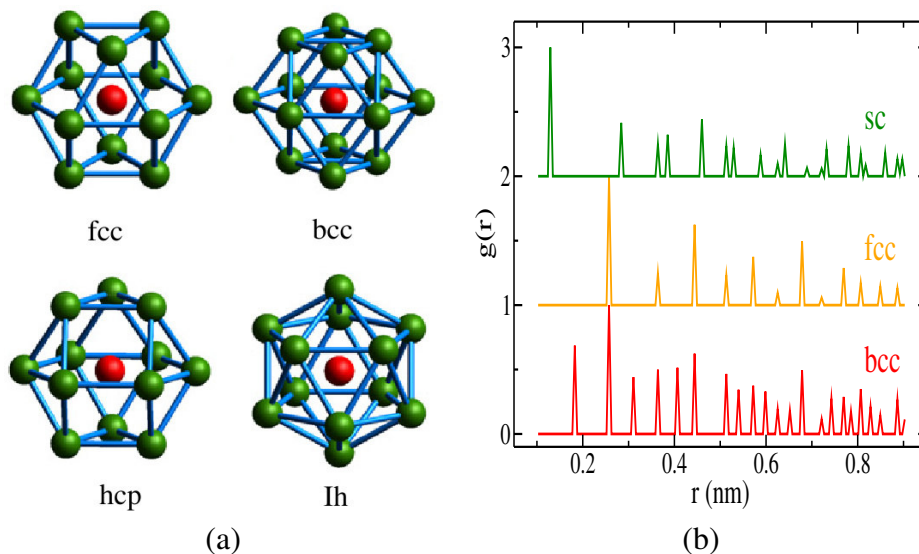


Figura 3.6: (a) Configuración atómica elemental de *clusters*, para cuatro tipos de estructuras básicas (figuras tomadas de la referencia [Tian 08]). En (b) se presenta la curva $g(r)$ correspondiente al cobre *bulk* para tres tipos de estructuras cristalinas a temperatura ambiente.

estudio de NHs de Cu [Zhou 06], de Ag [Cuba 11]. Lo mismo ocurre con el estudio de NPs de Ni [Qi 01], de Au [Chen 04], de Cu [Liu 07], de Ag [Medrano 10b].

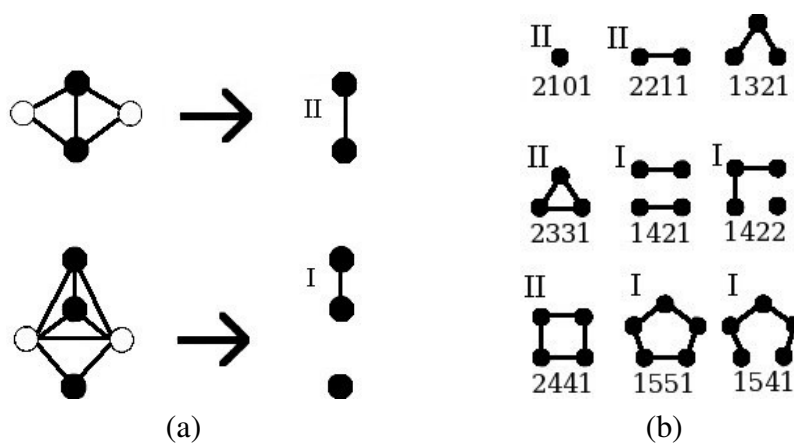


Figura 3.7: (a) Diagramas para representar los posibles tipos de par raíz de color negro (I-primeros vecinos, II-segundos vecinos) con los vecinos comunes de color blanco, donde los vecinos atómicos son conectados por líneas (enlaces). (b) Diagramas de distintos sistemas atómicos con sus respectivos índices (1421-fcc, 1422-hcp, 1551-ih, etc). Figuras tomadas de la referencia [Honeycutt 87].

3.2. Estructura electrónica

Los sistemas sólidos, nanoscópicos, entre otros, están constituidos por un enorme número de electrones y núcleos en mutua interacción. Debido a esta interacción no se puede estudiar por separado a los electrones y los núcleos. Por lo que este problema, en general, es un problema de varios cuerpos, donde la información global del sistema se encuentra en las funciones de onda del sistema y sus correspondientes valores propios. Para ello, se debe haber resuelto primero la ecuación del valor propio (ecuación de Schrödinger),

$$\hat{H} |\Psi\rangle = \varepsilon |\Psi\rangle, \quad (3.12)$$

donde el Hamiltoniano se define como

$$\hat{H} = \sum_a^n \frac{\hat{\mathbf{p}}_a^2}{2m} + \sum_b^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_b^2}{2M_b} - \sum_{a,b}^{n,N} \frac{Z_b e^2}{|\mathbf{r}_a - \mathbf{R}_b|} + \frac{1}{2} \sum_{a \neq c}^{n,n} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_c|} + \frac{1}{2} \sum_{b \neq d}^{N,N} \frac{Z_b Z_d e^2}{|\mathbf{R}_b - \mathbf{R}_d|}. \quad (3.13)$$

Los términos representan la energía cinética de los electrones, energía cinética de los núcleos, potencial atractivo Coulombiano entre electrones y núcleos y potenciales repulsivos Coulombianos entre electrones y entre núcleos. Vale la pena aclarar que, por simplicidad, este Hamiltoniano es no relativista y que se han omitido términos relacionados con el espín ($\hat{\sigma}$) y el momento magnético (μ) de las partículas en interacción. El vector de estado que figura en la ecuación 3.12 depende de las coordenadas de todas las partículas; es decir,

$$|\Psi\rangle = |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N)\rangle. \quad (3.14)$$

Para buscar una solución aproximada de la correspondiente ecuación de Schrödinger se recurre a una serie de suposiciones simplificadoras. Una de ellas es la aproximación que tiene en cuenta la diferencia del carácter del movimiento de los núcleos y de los electrones (aproximación adiabática o de Born-Oppenheimer¹⁰). Asumiendo lo anterior, los núcleos están fijos en una determinada configuración en equilibrio¹¹, por lo que, el segundo término de la ecuación 3.13 desaparece y el último término de la repulsión entre núcleos se convierte en una constante, puesto que las coordenadas de los núcleos ahora son parámetros del sistemas. Incluso, si se elige convenientemente el punto de referencia de la energía este término se puede anular. Considerando todo esto, el problema se centra en el comportamiento de electrones en el campo de los núcleos en reposo. Así, la ecuación de valor propio de n electrones en una configuración fija de N núcleos en equilibrio puede escribirse de la siguiente forma,

$$\left[\sum_a^n \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_a^2 - \sum_b^N \frac{Z_b e^2}{|\mathbf{r}_a - \mathbf{R}_b|} \right) + \frac{1}{2} \sum_{a \neq c}^{n,n} \frac{e^2}{r_{ac}} \right] |\Psi_e(\mathbf{r})\rangle = \varepsilon |\Psi_e(\mathbf{r})\rangle. \quad (3.15)$$

¹⁰Referida, primeramente, a la gran diferencia entre masas del núcleo y del electrón ($M \gg m$) lo que causa un movimiento notoriamente distinto de uno respecto al otro, tal que los electrones siguen a los núcleos.

¹¹Esta puede ser una configuración atómica en una red cristalina o en una estructura amorfa.

A pesar de las simplificaciones, la ecuación 3.15 no puede resolverse analíticamente por lo que otra vez recurrimos a aproximaciones complementarias: la aproximación de electrones de coraza¹². Con ello se reduce el número de variables a solo los electrones de valencia.

Pero aún haciendo esas aproximaciones la obtención de una solución analítica es prácticamente imposible. Esto es debido a que en el Hamiltoniano intervienen $n = NZ$ electrones interactuantes (para un sólido macroscópico, N es del orden del número de Avogadro). Principalmente, este problema dio origen a los **métodos numéricos**¹³, donde los resultados al resolver la ecuación del sistema de interés son valores numéricos. Vale indicar que todo estudio a través de este método dependerá del costo computacional¹⁴ con el que se cuente. La estrategia que se traza en la aplicación de los métodos numéricos dependerá del esquema y/o modelo que se tome del problema, así como la información que se quiera obtener (véase la figura 3.8). Así, por ejemplo, podemos distinguir un esquema de cálculos **ab initio**¹⁵ donde se considera todos los factores o detalles del sistema en estudio y que desafortunadamente necesitan de un gran costo computacional. Por otro lado, podemos elegir **modelos** físicos que contengan la información relevante del sistema en estudio, donde el costo computacional disminuye y el tamaño del sistema aumenta.

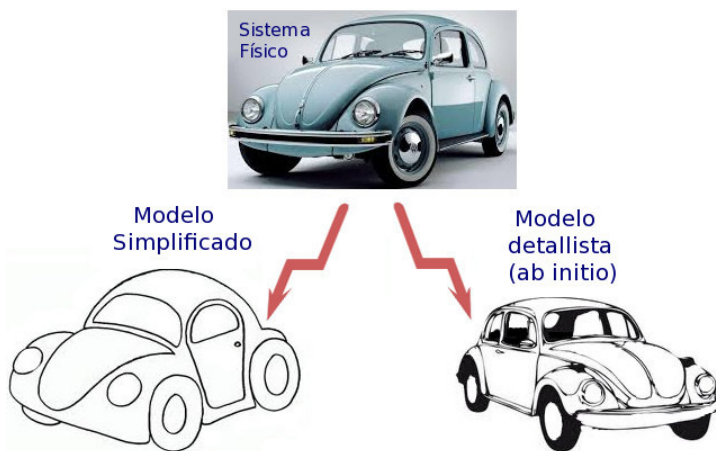


Figura 3.8: Ilustración pintoresca de la elección de un esquema y/o modelo para el estudio de la estructura electrónica de diversos sistemas.

En el presente trabajo utilizamos estos modelos para estudiar tendencias de como se puede comportar el sistema, además de evaluar en forma sencilla el comportamiento del sistema bajo

¹²Se considera que los electrones de las capas internas forman, con el núcleo, un ion con el que interaccionan los electrones de valencia.

¹³Estos métodos son procedimientos secuenciales que resuelven ecuaciones diferenciales en base a operaciones aritméticas mediante evaluaciones sucesivas.

¹⁴Es un conjunto de requisitos como memoria, tiempo y poder de procesamiento requeridos para realizar un cálculo determinado.

¹⁵Estos cálculos son de “primeros principios” de la mecánica cuántica basados en todos los componentes del Hamiltoniano.

ciertas condiciones. Para resolver la ecuación de valor propio utilizamos, dentro de la aplicación de métodos numéricos, la diagonalización directa del Hamiltoniano del sistema. Esta técnica de diagonalización de una matriz se realiza empleando librerías (como **librerías Lapack**), las cuales son para obtener los valores de energías de los NHs mono-metálicos de plata y cobre.

3.2.1. Hamiltoniano *Tight-Binding*

Primeramente, definiendo una base orto-normal $\{|\mathbf{R}\rangle \equiv |\mathbf{R}_s\rangle\}$ de orbitales atómicos “s” (un orbital por sitio atómica \mathbf{R}), se puede expresar el Hamiltoniano de la siguiente manera

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} |\mathbf{R}\rangle H_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \langle \mathbf{R}'|, \quad (3.16)$$

donde $H_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}$ son los elementos de la matriz Hamiltoniana y contiene la información de las interacciones entre los elementos que componen el sistema. En el presente trabajo se considera solo interacciones a primeros vecinos, observadas esquemáticamente en la figura 3.9. Con ello, se tiene que

$$H_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} = \begin{cases} \varepsilon_0 & \text{si } \mathbf{R} = \mathbf{R}' \\ t & \text{si } |\mathbf{R} - \mathbf{R}'| \leq r_c \\ 0 & \text{si } |\mathbf{R} - \mathbf{R}'| > r_c \end{cases} \quad (3.17)$$

- ☞ ε_0 , es la energía en cada sitio atómico necesaria para mantener al electrón s ligado al átomo (energía de sitio) y posee un valor fijo en sistemas homonucleares.
- ☞ t , es el parámetro *hopping* que mide la energía de interacción entre un electrón s y el ión vecino. En el presente trabajo consideraremos $t > 0$.
- ☞ r_c , es el distancia promedio a los primeros vecinos atómicos (o radio de corte) dentro del cual es permitida la interacción del electrón con los demás iones vecinos (véase la figura 3.9 (a) y (b)).

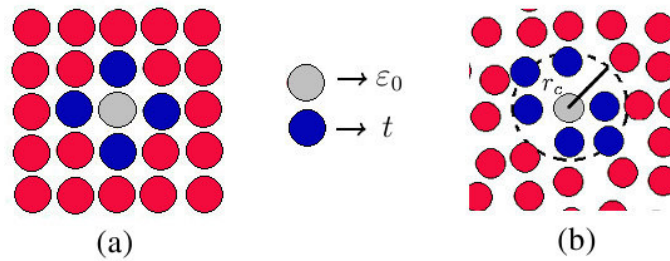


Figura 3.9: Esquema bidimensional de las interacciones permitidas en el modelo TB, para un sitio atómico arbitrario \mathbf{R} , para el caso de un sistema estructuralmente ordenado (a) y desordenado (b).

Ahora, la resolución del problema del valor propio implica calcular el determinante de $(\hat{H} - \varepsilon I)$ e igualarlo a cero. Esto, como parte del conocido proceso de **diagonalización**, el cual nos permite obtener las energías permitidas y vectores propios del sistema. Afortunadamente, existen varias técnicas implementadas para la diagonalización de matrices, una de las librerías más utilizadas y que empleamos en el presente trabajo es la librería LAPACK¹⁶ (del inglés *Linear Algebra Package*).

3.2.2. Densidad de estados electrónicos

La EDOS se define como el número de estados accesibles por intervalo de energía ($\eta(\varepsilon) = dN(\varepsilon)/d\varepsilon$). Esta cantidad, susceptible a la temperatura y campos externos, nos ayuda a contabilizar y observar que tan concentrados se encuentra los niveles energéticos del electrón en el sistema bajo estudio. El conocimiento de la EDOS juega un papel central en varias situaciones físicas ya que ayuda a determinar propiedades como eléctricas, térmicas y magnéticas¹⁷. Así, dependiendo de la energía de Fermi (la cual separa los estados ocupados de los desocupados) y la brecha entre la banda de valencia y de conducción (del inglés *gap*), el sistema tendrá un comportamiento metálico, aislante y semiconductor.

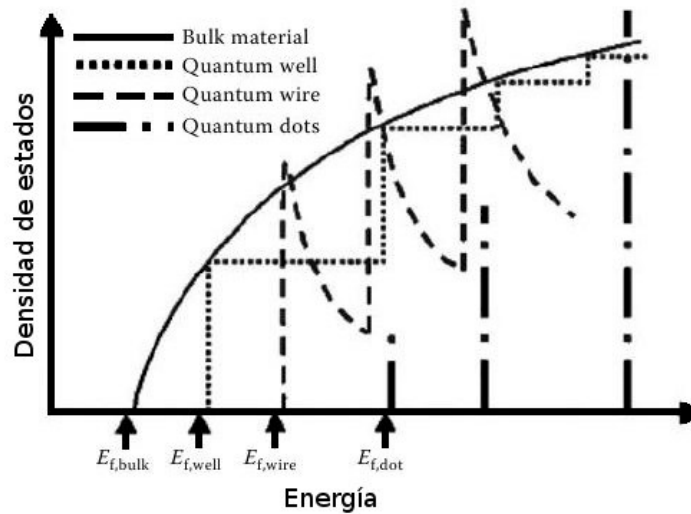


Figura 3.10: Densidad de estados electrónicos de diferentes nanoestructuras comparadas con un material macroscópico. Gráfica tomada de la referencia [Chen 02].

Sin embargo, esta expresión para sistemas pequeños (donde los niveles electrónicos son discretos, véase la figura 3.10) y debido a limitaciones de carácter numérico [Yaro 08, Torres 09,

¹⁶University of Tennessee, Computer Science, URL: <http://www.netlib.org/lapack/>.

¹⁷Por ejemplo, el paramagnetismo de un gas de electrones libres depende de la EDOS evaluada en la energía de Fermi.

Medrano 10b, Medrano 12] la expresión para la EDOS se aproxima a una función Gaussiana, como

$$\eta(\varepsilon) = \sum_{a=1}^N \delta(\varepsilon - \varepsilon_a) \simeq \sum_{a=1}^N \frac{1}{\gamma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\varepsilon - \varepsilon_a)^2}{2\gamma^2}\right], \quad (3.18)$$

donde γ es el ancho de la función Gaussiana centrada alrededor de una determinada energía propia ε_a . La ecuación 3.18 utilizaremos en el presente trabajo para calcular la EDOS de los NHs mono-metálicos de Ag y Cu.

Desviación de la densidad de estados electrónicos

Con el fin de observar la diferencia entre la EDOS de los sistemas macroscópicos y sistemas pequeños (como son los NHs) utilizaremos la desviación cuadrática de la EDOS. Esta cantidad cuantifica la desviación a partir del cual la EDOS del NH es semejante a la de un *bulk* y tiene la siguiente expresión,

$$\Delta\eta(\varepsilon)_N = \int_{-\infty}^{\infty} |\eta_{fcc}(\varepsilon') - \eta_N(\varepsilon')|^2 d\varepsilon', \quad (3.19)$$

donde $\Delta\eta(\varepsilon)_N$ es la varianza o desviación cuadrática de la EDOS para cada tamaño del hilo. Además, esta desviación ayuda a observar el efecto del tamaño en la EDOS, similar a lo indicado en las referencias [Torres 09, Medrano 12].

La densidad de estados electrónicos integrada

Una cantidad importante y necesaria en el presente trabajo para la estadística de niveles de energía electrónicos, la cual contabiliza el número de niveles de energía existentes hasta una energía determinada ε , es la densidad de estados integrada IDOS (del inglés *Integrated Density of States*), definida mediante la siguiente expresión:

$$N(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\varepsilon} \eta(\varepsilon') d\varepsilon'. \quad (3.20)$$

3.2.3. Número y razón de participación

Hasta ahora hemos visto que a través de los valores propios de energía, ε_a , se puede calcular una cantidad física relevante como es la EDOS. En forma similar se puede usar el vector de estado, $|\psi(\varepsilon_a)\rangle$, correspondiente a una energía dada para calcular otra cantidad física que nos proporcione información sobre el carácter de dicho estado; es decir, saber si la función de onda, $\psi(r)$, está localizada o no en el sistema [Kramer 93]. Esta cantidad se conoce como número de participación, $P(\varepsilon_a)$, y se determina mediante la siguiente relación:

$$P^{-1}(\varepsilon_a) = \sum_{\mathbf{R}=1}^N |C_{\mathbf{R}}^{(a)}|^4, \quad (3.21)$$

donde $C_{\mathbf{R}}^{(a)}$ son los coeficientes del correspondiente estado $|\psi(\varepsilon_a)\rangle = \sum_{\mathbf{R}'=1}^N C_{\mathbf{R}'}^{(a)} |\mathbf{R}'\rangle$.

Además, la razón de participación, $p(\varepsilon_a)$, es simplemente la fracción entre el número de participación y el tamaño del sistema o número de átomos; es decir,

$$p(\varepsilon_a) = \frac{1}{N} P(\varepsilon_a). \quad (3.22)$$

Esta razón, $p(\varepsilon_a)$, posee dos comportamientos extremos:

- ☞ Cuando un sitio atómico posee una densidad de probabilidad $|C_{\mathbf{R}}^{(a)}|^2 \neq 0$, entonces $p(\varepsilon_a) \rightarrow \frac{1}{N}$, tal que cuando $N \rightarrow \infty$ obtenemos $p(\varepsilon_a) \rightarrow 0$. En este caso indicamos que la función de onda está completamente **localizada**.
- ☞ Cuando todos los sitios atómicos son equiprobables con $|C_{\mathbf{R}}^{(a)}|^2 = \frac{1}{N}$, $\forall \mathbf{R}$, entonces $p(\varepsilon_a) \rightarrow 1$. Este caso corresponde a una función de onda **delocalizada o extendida**.

En general, existe la posibilidad que $p(\varepsilon_a)$ tenga valores entre 0 y 1. Entonces, valores intermedios de $p(\varepsilon_a)$ indica una distribución compleja de la función de onda en el sistema [Yaro 08, Medrano 10b, Medrano 12].

Parámetro de escalamiento

Es conocido que existe una relación entre el número de participación, $P(\varepsilon_a)$, y el tamaño del sistema, N . Esta relación tienen la siguiente expresión

$$P(\varepsilon_a) \propto N^\lambda. \quad (3.23)$$

El exponente o parámetro λ describe el comportamiento electrónico independientemente del tamaño del sistema [Kramer 93, Medrano 12]. Por ello, que a λ se le conoce como el parámetro de escalamiento del número de participación. Este indicador, al igual que la razón de participación, genera dos casos límites:

- ☞ Cuando $\lambda = 0$, todos los estados están **localizados**.
- ☞ Cuando $\lambda = 1$, obtenemos estados **delocalizados o extendidos**.

Para el cálculo de este parámetro se debe seguir tres pasos necesarios:

1. Calcular el valor promedio del número de participación $\langle P(\varepsilon) \rangle$ para un intervalo de energía $\Delta\varepsilon$ alrededor de ε_a , repitiendo este procedimiento para todos los tamaños, N_a , de los sistemas bajo estudio. Debido a que N crece los estados propios aumentan en cada sistema (N_a) y no es posible calcular solo una cantidad de $P(\varepsilon_a)$ para cada energía ε_a específica.
2. Graficar $\log \langle P(\varepsilon) \rangle$ respecto a $\log N$, para cada una de las energías ε_a . Luego realizar un ajuste lineal a las gráficas y determinar la pendiente o el valor del parámetro λ . Reproducir el procedimiento para todas las energías ε .
3. Después de determinar la pendiente para todas las energías seleccionadas graficamos λ respecto a ε .

Los pasos mencionados líneas arriba se muestran esquemáticamente en la figura 3.11. En el presente trabajo los valores utilizados para el intervalo de energías es $\Delta\varepsilon = 0,2t$. El tamaño del sistema en NHs de plata y cobre varía desde $N = 200$ hasta $N = 5880$ (véanse los cuadros 4.1 y 5.1).

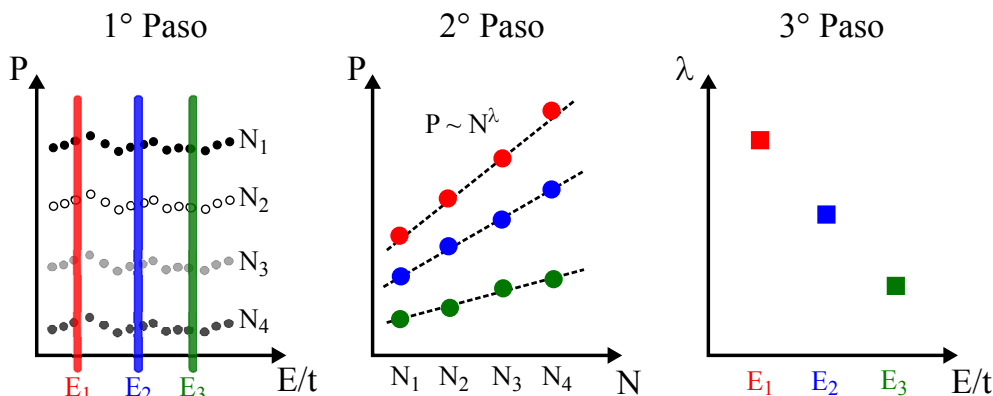


Figura 3.11: Esquemas de los tres pasos para el cálculo del parámetro de escalamiento. Figuras tomadas de la referencia [Medrano 12].

3.2.4. Estadística de separación de niveles electrónicos

Inicialmente, la teoría estadística de los niveles de energía fue utilizada para el estudio de los fenómenos de resonancia de alta energía en núcleos atómicos. Actualmente, esta teoría se aplica a una gran cantidad de áreas en la Física como caos cuántico [Molina 01] y NPs mono-metálicas [Medrano 10b, Medrano 12], describiendo aspectos generales de la estructura de niveles. En esta teoría se definen cantidades estadísticas o llamados estadísticos (distribución de separación de niveles, función de probabilidad integrada, rigidez espectral, etc), los cuales se basan en la separación de niveles electrónicos de cualquier sistema en estudio. Sin embargo, antes de calcular cualquier estadístico, debemos primero aplicar el procedimiento *unfolding* o método de reescalado a los niveles de energía del sistema, el cual se explica a continuación.

Método de reescalado

Antes de hacer un análisis estadístico de los niveles de energía, es necesario realizar una transformación de los niveles de nuestro sistema para poder así compararlos con los resultados universales de la Teoría de Matrices Aleatorias RMT (del inglés *Random Matrix Theory*)¹⁸. Dicha transformación se denomina “reescalado”, sin ella es imposible una comparación directa

¹⁸La teoría RMT es útil en describir la distribución estadística de los valores propios de energía para una contraparte cuántica de un sistema caótico clásico, donde los estados propios (que pertenecen a supuestas representaciones irreducibles de un grupo de simetría) son estadísticamente independientes y obedecen una de las dos estadísticas espectrales GOE (del inglés *Gaussian Orthogonal Ensemble*) o GUE (del inglés *Gaussian Unitary Ensemble*). Detalles de esta teoría pueden ser encontradas en los apéndices A y B de las referencias [Molina 01] y [Medrano 12], respectivamente.

entre sistemas cuyas energías accesibles, comportamientos y ciertas características son muy distintas.

La idea o base elemental trata en descomponer la densidad de estados en una parte media y otra fluctuante, $\eta(\varepsilon) = \bar{\eta}(\varepsilon) + \tilde{\eta}(\varepsilon)$. Así, la densidad media nos indica la escala apropiada de energías de cada sistema, como propiedad específica de la misma, la cual debe ser eliminada para quedarnos solo con la parte fluctuante. No obstante, en la elección de esta densidad media radican las principales dificultades del método.

Así, se debe reescalar los niveles con un espaciamiento medio, transformando las energías del sistema ε_a en nuevas variables adimensionales ϵ_a , con una densidad media igual a la unidad ($\bar{\eta}(\varepsilon) = 1$). Teniendo en cuenta la densidad media integrada

$$\bar{N}(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\varepsilon} \bar{\eta}(x) dx, \quad (3.24)$$

las nuevas energías o energías reescaladas vendrán a ser

$$\epsilon_a = \bar{N}(\varepsilon_a). \quad (3.25)$$

Entonces todos los estadísticos utilizados para comparar el sistema específico con los resultados de la RMT, se calculan a partir de estas nuevas energías, donde la separación de niveles de energía más cercanos estará definida por: $s_a = \epsilon_{a+1} - \epsilon_a$.

Sin embargo, este método requiere el conocimiento de la densidad media, $\bar{\eta}(\varepsilon)$ ¹⁹. Si ese no es el caso, el procedimiento del reescalado es una tarea dificultosa que debe ser realizada con cuidado para un buen conocimiento de los niveles de energía. En este método de reescalado, se ajusta la IDOS a través de una expresión polinomial de sexto orden (véase la figura 3.12), similar a la realizada en la referencia [Medrano 12], esto debido a que las propiedades estadísticas no varían tanto para ordenes mayores a seis [Medrano 10a].

Distribución de separación de niveles electrónicos

Después del procedimiento de reescalado, se pueden calcular varios estadísticos²⁰. En el presente trabajo nos concentramos en la distribución de separación de niveles electrónicos más cercanos NELSD (del inglés *Nearest Electronic Level Spacing Distribution*), $P(s)$. Esta cantidad es útil para caracterizar ciertas relaciones de corto alcance que guardan los niveles de energía, como correlación y repulsión; es decir, si en el espectro hay repulsión de niveles de energía, la probabilidad de que existan espaciamientos nulos es cero. Al contrario, si no hay repulsión, los niveles no están correlacionados y la probabilidad que existan espaciamientos nulos es alta, o

¹⁹En la mayoría de los casos no se conoce la expresión para la densidad media, pero en el caso de las matrices aleatorias si es posible [Medrano 10b].

²⁰Para mayor información sobre diferentes estadísticos, revise la referencia [Molina 01, Medrano 12].

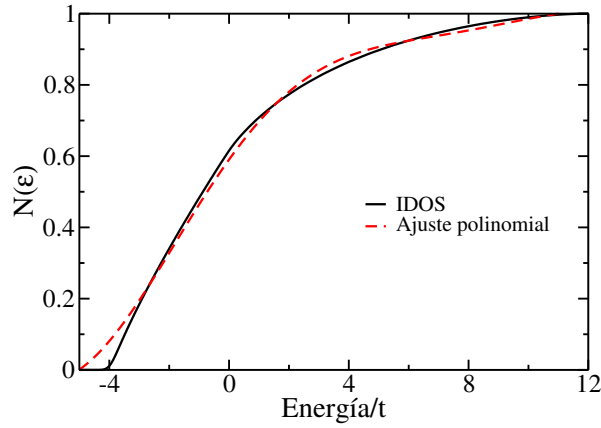


Figura 3.12: Ajuste de la IDOS mediante una función polinomial. Dicho ajuste permite la separación de la DOS y con ello aplicar el método de reescalado.

similarmente, la probabilidad que los niveles tengan el mismo valor es diferente de cero.

Por consiguiente, de la forma de la distribución de separación de niveles comprenderemos el comportamiento electrónico del sistema. El estudio de este estadístico conduce a dos distribuciones límites bien definidas, con significado físico: la distribución de Wigner y, la de Poisson. Adicionalmente existen comportamientos distintos y complejos a estas dos distribuciones extremas (distribuciones intermedias). Aquí comentaremos sola una de ellas: la distribución de Brody.

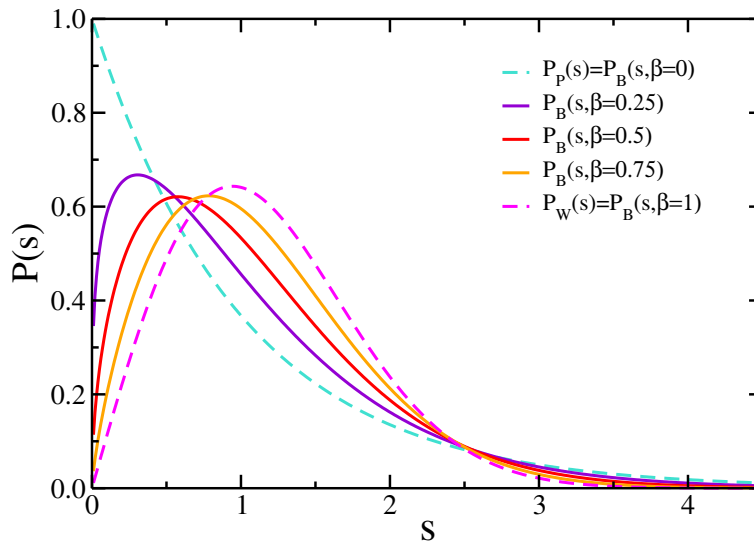


Figura 3.13: Las tres distribuciones útiles en la estadística de separación de niveles electrónicos, interpolando entre los dos comportamientos límites.

1. Distribución de Wigner.

La presencia de esta distribución se observa en sistemas débilmente desordenados en los niveles de energía: sistemas con régimen metálico, donde el término de interacción en el Hamiltoniano es predominante produciendo hibridización de estados y originando repulsión de niveles de energía adyacentes. Además, que en estos sistemas débilmente desordenados su longitud de localización es mayor a su tamaño, lo cual corresponde a estados electrónicos con un considerable solapamiento mutuo. Esta distribución de Wigner se expresa como (véase la figura 3.13):

$$P_W(s) = \frac{\pi s}{2} \exp\left(-\frac{\pi}{4}s^2\right). \quad (3.26)$$

2. Distribución de Poisson.

Cuando la longitud de localización es menor que el tamaño del sistema, a diferencia de la distribución de Wigner, se tiene que los estados propios están exponencialmente localizados porque el solapamiento de las funciones de onda es muy pequeño. La presencia de esta distribución se observa cuando existe un fuerte desorden en los niveles de energía: sistemas con régimen aislante, donde no hay interacción entre los niveles. Así, para grandes ordenes de desorden se produce que los elementos de la diagonal del Hamiltoniano sean dominantes y el espectro queda determinado por las energías de sitio aleatorias. Esta distribución de Poisson tiene la siguiente expresión (véase la figura 3.13):

$$P_P(s) = e^{-s}. \quad (3.27)$$

3. Distribución de Brody.

Se ha comentado, líneas arriba, que existen comportamientos distintos que interpolan justamente los dos casos límites de las distribuciones mencionadas. Sin embargo, teóricamente ninguna satisface por completo, solo son útiles para describir cuantitativamente el grado de desorden de un sistema determinado. Dentro de estas distribuciones intermedias, la más relevante e importante para la caracterización de la transición de una distribución tipo Wigner a una tipo Poisson, es la distribución de separación de niveles de Brody, expresada como:

$$P_B(s, \beta) = \alpha(\beta + 1)s^\beta \exp[-\alpha s^{\beta+1}]. \quad (3.28)$$

Aquí $\alpha = \left(\Gamma\left[\frac{\beta+2}{\beta+1}\right]\right)^{\beta+1}$, Γ es la función gamma y el parámetro β está relacionado con la repulsión de los niveles de energía. Esta distribución $P_B(s, \beta)$ interpola la distribución de Poisson, con $\beta = 0$, y la distribución de Wigner, con $\beta = 1$, (véase la figura 3.13). Así, en el presente trabajo se podrá estudiar cuantitativamente el cruce (“*crossover*”) entre las distribuciones extremas mencionadas. Por otro lado, en el límite termodinámico este cruce es conocido como la transición metal-aislante o transición de Anderson [Kramer 93].

Capítulo 4

Resultados en nano-hilos de plata

Dentro de lo comentado en los capítulos anteriores, es de conocimiento que en la formación experimental y teórica de NHs mono-metálicos observamos ciertos factores que afectan el control en la producción de los mismos. Uno de estos factores es la velocidad de enfriamiento, la cual juega un papel importante en la obtención de estructuras óptimas y estables. Por este motivo, en el presente capítulo mostraremos los resultados de la influencia de la velocidad de enfriamiento en la formación y en las propiedades estructurales y electrónicas de los NHs. Así, para la caracterización de los NHs se han empleado las cantidades físicas presentadas y descritas con detalle en el capítulo previo.

4.1. Detalles previos

Para una mejor comprensión y poder así discutir los resultados del presente trabajo, no debemos pasar por alto algunos detalles que se tomaron en consideración en este estudio; como por ejemplo, en lo que respecta a la estructura atómica y electrónica.

Posiciones atómicas

La producción teórica-computacional de NHs mono-metálicos de plata (NHs de Ag) en una caja ideal, a presión cero, cuyas dimensiones son mayores al sistema fue realizada mediante la simulación de dinámica molecular clásica (descrita en la sección 2.3.1). Para ello, se empleó un potencial de interacción atómico tipo *Tight-Binding* (desarrollado en la sección 3.1.2). La forma geométrica de los NHs de Ag fue formada a través de un corte cilíndrico de una red fcc en la dirección de crecimiento [001]. Además, no se consideraron condiciones de frontera periódicas en ninguna dirección. Vale la pena indicar que al reproducir los resultados de la referencia [Cuba 11], con condiciones de frontera periódicas en el eje de crecimiento del hilo, no se observa gran variación en las cantidades físicas estudiadas (véase el apéndice B). Todos los NHs de Ag fueron llevados a estado líquido y luego enfriados hasta llegar a la temperatura ambiente. De esta manera se elimina la influencia de la configuración inicial fcc. Además, al someter a los NHs a diferentes razones de enfriamiento se espera diferentes arreglos atómicos y, por consiguiente,

Cuadro 4.1: Conjunto de diversos NHs de Ag, indicando su simbología, número de átomos y diámetros, respectivamente.

Simbología	Nro de átomos	Simbología	$d(nm)$
N_1	200	d_1	0.49
N_2	360	d_2	0.65
N_3	440	d_3	0.82
N_4	520	d_4	0.90
N_5	840	d_5	1.06
N_6	1080	d_6	1.23
N_7	1880	d_7	1.63
N_8	2920	d_8	2.04
N_9	3880	d_9	2.21
N_{10}	4440	d_{10}	2.45
N_{11}	5880	d_{11}	2.86

diferentes propiedades estructurales y electrónicas.

Energías y funciones propias

Cuando se definió el Hamiltoniano electrónico *tigh-binding* (desarrollado en la sección 3.2.1), vimos que el sistema homo-nuclear de NHs de Ag facilita la definición de la energía de sitio, ε_0 , y de su respectivo *hopping*, t , el cual representa la interacción entre los átomos así como de sus orbitales. Además, hemos mencionado en dicha sección que la base orto-normal del Hamiltoniano son los orbitales “ s ”, donde a cada orbital le corresponde un sitio atómico¹. La elección de los orbitales es debido a que el número atómico de la plata es 47 (^{47}Ag) y su configuración electrónica es $[Kr]5s^14d^{10}$, donde $[Kr]$ es la configuración del Kriptón. Con las definiciones mencionadas líneas arriba podemos resolver la ecuación de valor propio a través de la diagonalización directa del Hamiltoniano para obtener los estados propios y sus correspondientes energías.

4.2. Preparación de muestras de plata

En la primera sección hemos comentado acerca de los detalles del modelo de los NHs de Ag². En la parte de producción teórica de NHs de Ag mediante la simulación de DM hemos empleado un grupo de 11 tamaños distintos mostrados en el cuadro 4.1. Dichos valores (desde

¹Mediante la simulación de DM se obtienen los sitios atómicos, correspondientes a una determinada estructura del NH.

²En el apéndice C mostramos características adicionales del modelo.

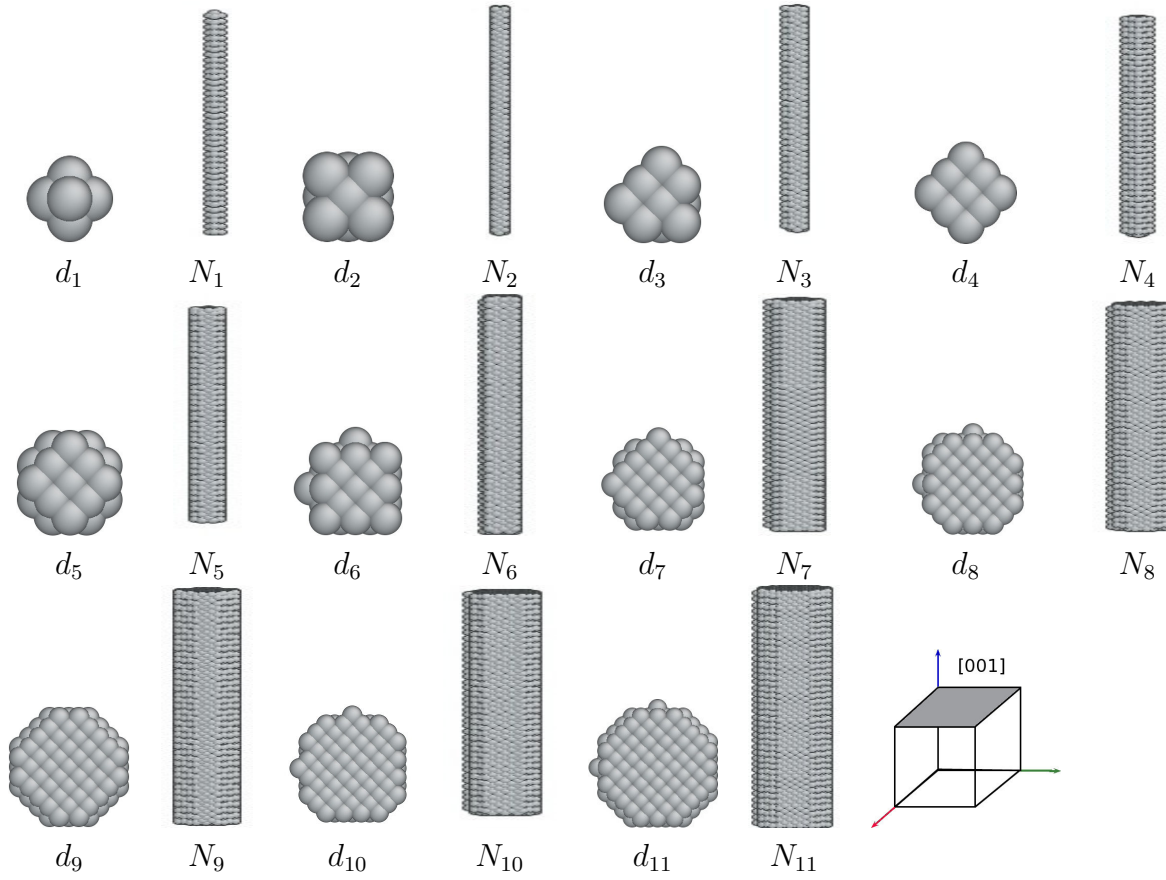


Figura 4.1: Secciones transversales de NHs de Ag vistas desde su plano de crecimiento, cuyos valores de sus diámetros se encuentran en el cuadro 4.1. Al lado se muestran otras vistas donde se aprecia la misma longitud para cada NH, cuyo valor es de 16.34 nm .

N_1 hasta N_{11}) se generaron, únicamente, incrementando el diámetro³ y manteniendo la longitud constante al valor de 16.34 nm (véase las configuraciones atómicas de los NHs de Ag en la figura 4.1). Todos los tamaños fueron generados desde un cristal ideal fcc de Ag a lo largo del plano o eje de crecimiento $[001]$. Además, en el presente trabajo se ha considerado 10 configuraciones equivalentes para cada tamaño. Así, los resultados presentados son un promedio sobre todas las configuraciones. Como se mencionó en la sección 4.1, para someter a los NHs de Ag a velocidades de enfriamiento y no asignarles una estructura preferente al inicio de la simulación, todas las estructuras han sido llevadas al estado líquido⁴. Luego, se han mantenido en este estado por un tiempo de relajación de 1 ps con el objetivo que los átomos adquieran un estado de equilibrio. Las temperaturas a las cuales fueron llevadas a estado líquido difieren, pues estas dependen

³En la actualidad, los diversos trabajos que involucran NHs y sus propiedades son variando solo el diámetro, por ser la región de confinamiento (mencionada en el capítulo 2).

⁴Este estado es caracterizado por la FCP (curvas $g(r)$ superiores de color rojo de las figuras 4.6), las curvas caloríficas y la abundancia de índices de pares vecinos (curvas $E(T)$ y A_{ijml} de la figura A.2 (a)) que ayudan a observar la estructura típica de las fases líquidas.

Cuadro 4.2: Valores de las velocidades de enfriamiento utilizadas en el estudio de NHs mono-metálicos de plata y cobre.

Simbología:	κ_1	κ_2	κ_3	κ_4	κ_5	κ_6	κ_7	κ_8
$\kappa(K/ps)$:	25	12	5.0	4.6	4.2	3.8	3.4	3.0
	κ_9	κ_{10}	κ_{11}	κ_{12}	κ_{13}	κ_{14}	κ_{15}	κ_{16}
	2.6	2.4	2.0	1.6	1.2	0.8	0.4	0.25

del tamaño del hilo dado que para tamaños pequeños (NHs delgados) los NHs se disocian totalmente, perdiendo la forma cilíndrica del hilo. Los otros tamaños fueron llevados por encima de la temperatura de fusión del material *bulk*. Así, los NHs de tamaños desde N_1 hasta N_5 fueron llevados hasta la temperatura de 700 K , los NHs de tamaños desde N_6 hasta N_9 fueron llevados hasta unos 1200 K y los NHs de tamaños N_{10} y N_{11} fueron llevados hasta unos 1500 K . Algunas de las configuraciones estructurales en estado líquido, correspondientes a estas temperaturas, se observan en las imágenes de la figura A.1.

Todas las configuraciones equivalentes de diferentes tamaños de los NHs de Ag fueron sometidas a 16 velocidades de enfriamiento, las cuales varían desde 25 hasta 0.25 K/ps (específicamente, desde 2.5 K por 0.1 ps hasta 2.5 K por 10 ps), como mostramos en el cuadro 4.2. Los procesos de enfriamiento son realizados mediante la simulación de DM. En el presente trabajo se mostrarán en detalle los resultados para algunas velocidades de enfriamiento, sobre todo en aquellos donde la estructura atómica, electrónica y otras cantidades físicas de los NHs mono-metálicos cambian apreciablemente.

4.3. Discusión e interpretación de resultados

El grado de influencia que tiene la velocidad de enfriamiento, κ , sobre las estructuras de los NHs de Ag es notorio para valores de κ extremos [Qi 08, Tian 08]. Por tal motivo, para discutir esta influencia hemos seleccionado algunas velocidades características y que posteriormente mostraremos en la mayoría de gráficas. La presente sección fue dividida en dos partes, en la primera discutiremos la influencia que tiene κ sobre las propiedades estructurales, como en las curvas caloríficas (descrita en la sección 3.1.3), la FCP (descrita en la sección 3.1.4) y la abundancia de índices de pares vecinos (descrita en la sección 3.1.5). En la segunda parte, discutiremos la influencia sobre las propiedades electrónicas, como la densidad de estados electrónicos (descrita en la sección 3.2.2), las razones de participación (descrita en la sección 3.2.3) y la distribución de separación de niveles electrónicos cercanos (descrita en la sección 3.2.4) para los diversos NHs de Ag.

4.3.1. Propiedades estructurales

Comenzaremos observando las configuraciones atómicas finales, bajo diferentes velocidades o razones de enfriamiento, κ , vistas en la figura 4.2. En esta figura se observan estructuras que poseen diversas morfologías, las cuales son el resultado del enfriamiento rápido, suave o lento, expresados en los valores de las velocidades altas, intermedias o bajas [Tian 08, Shibuta 11], consideradas dentro del intervalo indicado en el cuadro 4.2, donde el valor de κ indica, acompañada de la función de correlación de pares, que tipo de estructura obtendremos en el proceso de solidificación de NHs. Conjuntamente, el efecto de la velocidad de enfriamiento en la estructura atómica se examinó mediante la inspección directa en la configuración atómica (información superficial), en los análisis de la FCP y en la abundancia de índices de pares vecinos (información interna). Además, se analizaron las curvas caloríficas, las cuales serán descritas en los siguientes párrafos.

En el caso de velocidades de enfriamiento altas como $\kappa_1 = 25$ y $\kappa_3 = 5 \text{ K/ps}$ (correspondientes a la primera y segunda fila de la figura 4.2) observamos, para todos los tamaños, estructuras deformadas desde su forma cilíndrica inicial similares a las configuraciones atómicas de las fases líquidas (véase la figura A.1). Esto es debido al efecto del enfriamiento rápido que preserva algunas características del estado líquido (como el desorden estructural, observado en su correspondiente FCP en la figura 4.3 (a)-(d)) [Shibuta 11], y que restringe la difusión de los átomos en todo el sistema, produciendo una estructura amorfa [Chen 04]. Similarmente, para velocidades de enfriamiento intermedias como $\kappa_{10} = 2.4$ y $\kappa_{13} = 1.2 \text{ K/ps}$ (correspondientes a la tercera y cuarta fila de la figura 4.2) observamos, para todos los tamaños, estructuras aún más deformadas que las anteriores configuraciones atómicas con la diferencia que aparece cierta representatividad de algún tipo de estructura local observadas en sus respectivas FCP que son mostradas en la figura 4.3 (a)-(d). Por ejemplo, un detalle de lo mencionado es la aparición ligera de un nuevo pico entre el primer y segundo pico de la curva $g(r)$ a velocidades intermedias. Por otro lado, para velocidades de enfriamiento bajas ($\kappa \leq \kappa_{14}$) como $\kappa_{16} = 0.25 \text{ K/ps}$ (correspondiente a la última fila de la figura 4.2) observamos, para todos los tamaños, estructuras con forma esférica y adquiriendo ciertas simetrías (véase su correspondiente FCP de la figura 4.3 (a)-(d)). Este efecto en la estructura de NHs es debido principalmente al enfriamiento lento pues permite que los átomos se difundan de mejor manera en el sistema al tener bastante tiempo para moverse y ubicarse en posiciones equilibradas adquiriendo un orden estructural [Chen 04].

En la figura 4.3, como se acaba de mencionar, mostramos las FCP después del proceso de enfriamiento a temperatura ambiente para las cinco velocidades de enfriamiento seleccionadas. Las curvas $g(r)$ presentan lomos y ligeros picos correspondientes a las configuraciones atómicas obtenidas y mostradas en la figura 4.2. En la cual, a velocidades de enfriamiento altas (25 y 5 K/ps), y para todos los tamaños, las curvas $g(r)$ indican la presencia de una disposición atómica con orden a corto alcance como es una estructura amorfa⁵; es decir, la forma de $g(r)$ del correspondiente NH sólido es muy similar a la del NH líquido, no solo por la concordancia

⁵Es de conocimiento que la separación del segundo pico en la curva $g(r)$ es un rasgo fundamental de la existencia de estructura amorfa [Zhou 05] y a 300 K hablamos de un sólido amorfo.

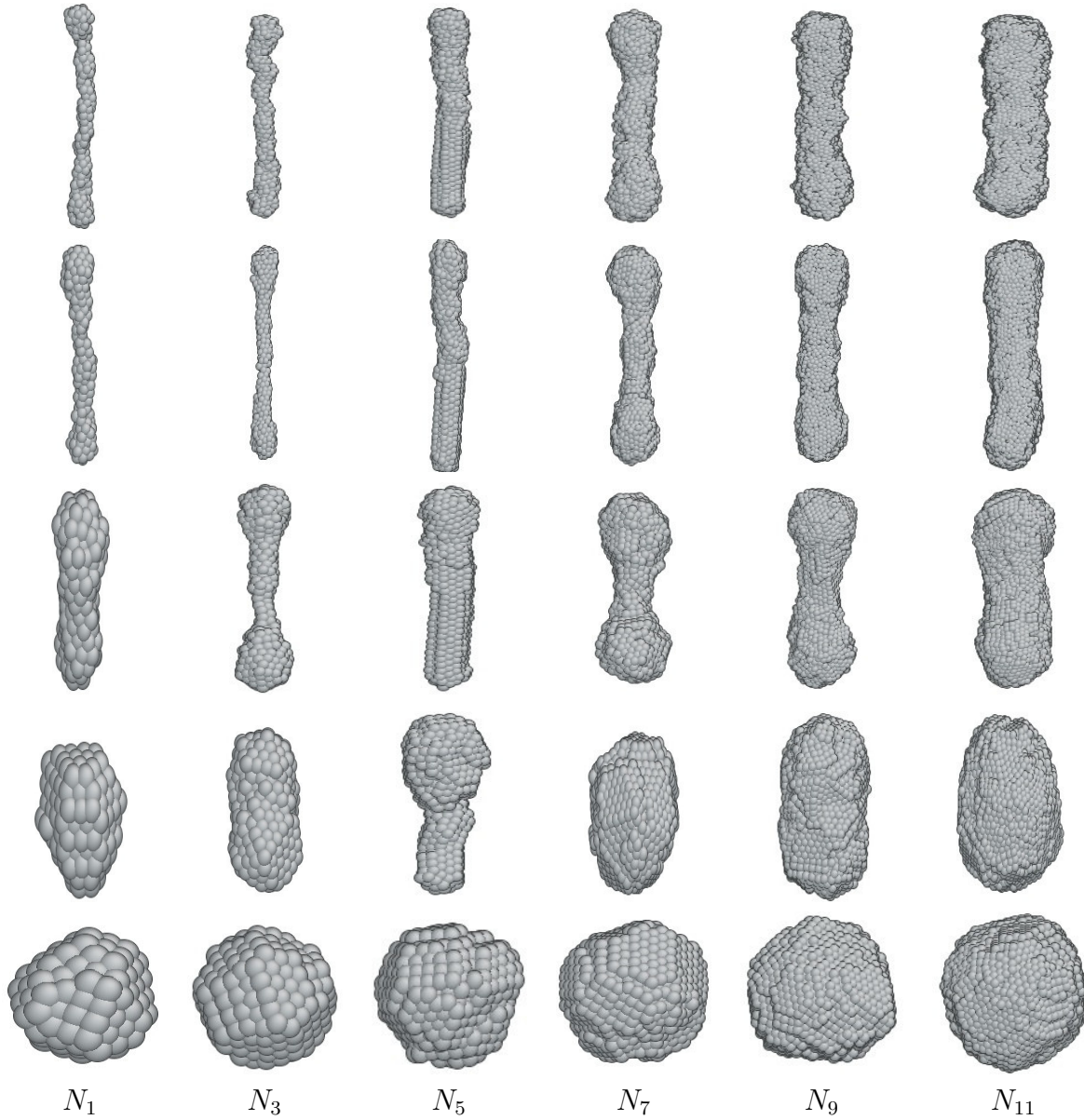


Figura 4.2: Configuraciones atómicas de NHs de Ag a 300 K enfriadas a velocidades de κ_1 (primera fila desde la parte superior), κ_3 (segunda fila), κ_{10} (tercera fila), κ_{13} (cuarta fila) y κ_{16} (última fila) indicados en el cuadro 4.2 y para diferentes tamaños N_i indicados en el cuadro 4.1.

en las posiciones de los lomos y valles en la curva $g(r)$. si no que también en su configuración estructural. Para velocidades intermedias (2.4 y 1.2 K/ps) las curvas $g(r)$ también presentan rasgos típicamente amorfos, sin embargo aparece un nuevo pico entre los dos primeros picos emergentes. Esto indica la formación de algún tipo de estructura cristalina en el núcleo del sistema [Tian 08] (en nuestro caso en el interior del hilo), otros picos aparecen conforme la distancia atómica aumenta (el valor de r en $g(r)$). Estos nuevos picos representan tipos de estructuras

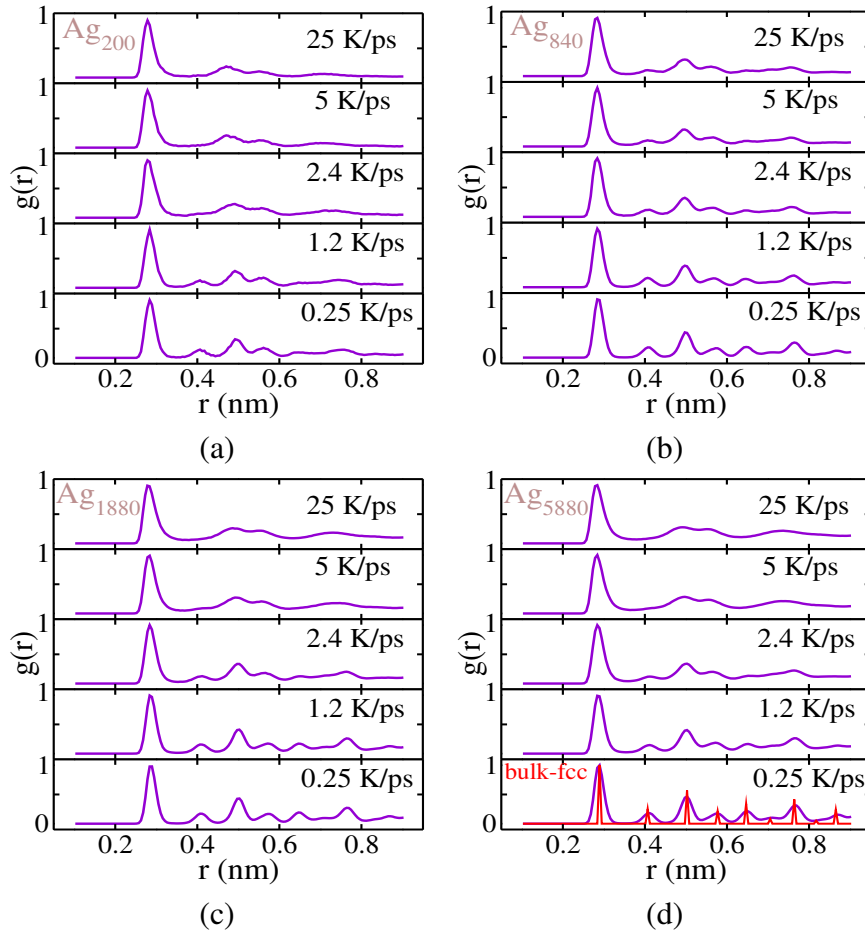


Figura 4.3: Variaciones de la FCP para velocidades de enfriamiento de κ_1 , κ_3 , κ_{10} , κ_{13} y κ_{16} a 300 K en NHs de Ag de tamaños; N_1 (a), N_5 (b), N_7 (c), y N_{11} (d).

que ya existían a velocidades altas y que quieren predominar en todo el sistema, a través de una coexistencia de fases estructurales (por ejemplo, fcc, hcp, ih, entre otros). A la velocidad de enfriamiento más baja (0.25 K/ps) las posiciones e incluso las alturas de todos los picos de la curva $g(r)$ coinciden y son coherentes con los del típico cristal fcc (esto se observa en todas las gráficas de la figura 4.3 a dicha velocidad). Esto indica una cristalización tipo fcc del sistema [Zhou 05]. Claramente con todo lo observado hasta el momento, desde la configuración estructural y la FCP, se puede comentar que las estructuras solidificadas dependen fuertemente de las velocidades de enfriamiento. Así, alrededor del valor de $\kappa_{16} = 0.25 \text{ K/ps}$ es obvio el carácter cristalino fcc a 300 K de los NHs de Ag.

Por otro lado, con el fin de ilustrar adicionalmente el comportamiento de la velocidad de enfriamiento e identificar los grupos de estructuras locales o internas presentes en los NHs de Ag enfriados, utilizamos la abundancia de índices de pares vecinos (A_{ijml}). En la figura 4.4⁶

⁶Pues, la FCP solo brindan una información estructural estadística del sistema y necesitamos cuantificar esa

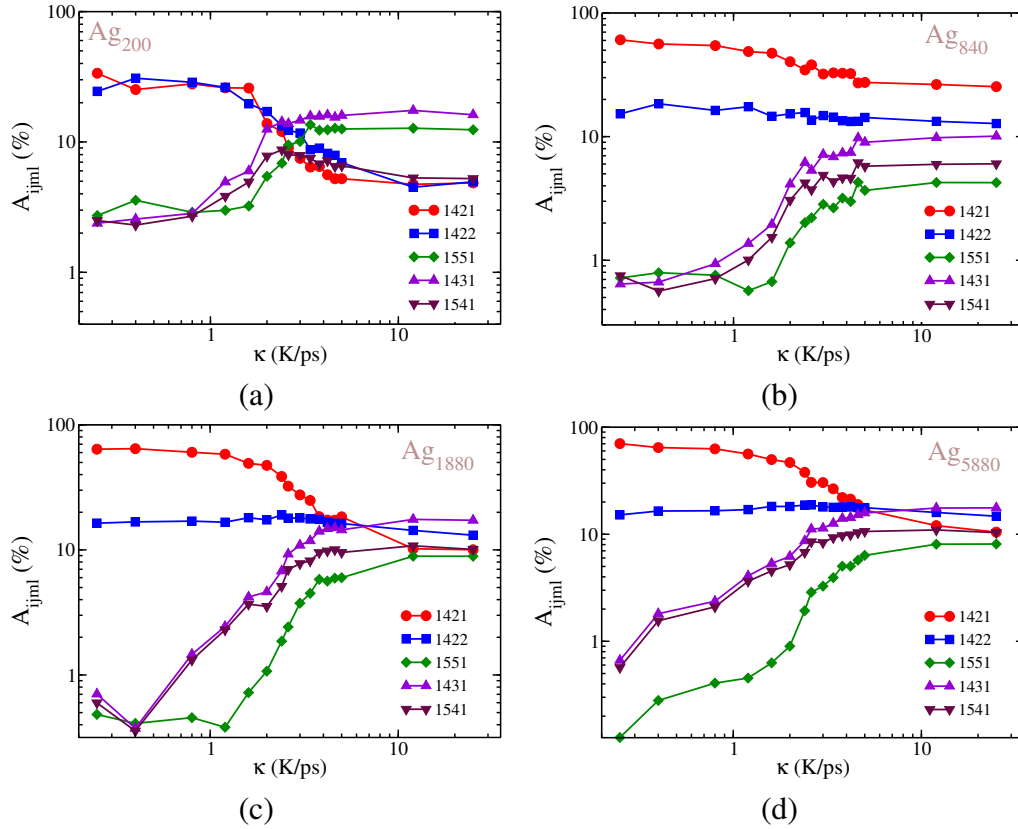


Figura 4.4: Variaciones de la abundancia de pares vecinos porcentual respecto a κ (en escala logarítmica), para los tamaños de N_1 (a), N_3 (b), N_7 (c), y N_{11} (d) a temperatura de 300 K.

podemos ver la variación de estos índices con respecto a la velocidad de enfriamiento obtenidos a temperatura ambiente. Así, un cambio repentino en las curvas A_{ijml} indicará la ocurrencia de la transición de fase cristalina de algún tipo (especialmente fcc) observada en el intervalo de velocidades bajas, donde los NHs de Ag ya perdieron su forma cilíndrica y alargada para tomar la forma esférica correspondiente al enfriamiento lento. En la figura 4.4 (a) la abundancia de índices de pares, para pequeños tamaños menores a 500 átomos (por ejemplo el sistemas Ag_{200}), muestra la coexistencia de las dos facetas estructurales (1421-fcc y 1422-hcp) que, a medida que disminuye la velocidad, estas compiten por una mayor representatividad en el sistema. Sin embargo, existe un comportamiento muy diferente al resto para el sistema Ag_{840} (N_5), pues al disminuir la velocidad la evolución de los cinco tipos de estructuras locales es independiente del proceso de solidificación hasta temperatura ambiente (véase la figura 4.4 (b)). Además, en todo momento se muestra un orden estructural fcc en mayor porcentaje, correspondiente al índice 1421. El efecto del enfriamiento sobre las estructuras con representatividad cristalina fcc (1421) es notorio para tamaños mayores a 1000 átomos (véase la figura 4.4 (c) y (d)), pues a velocidades bajas el porcentaje del índice 1421-fcc da un salto. Al contrario, el índice 1422-hcp que se mantiene y otros (1551-ih, 1431-fcc con defectos y 1541-ih con defectos) disminuyen debido a que en el proce-

información.

so de solidificación a ciertas velocidades el NH sólido pasa a ser mayoritariamente cristalino con doce primeros vecinos. Comportamientos similares, respecto al incremento de la abundancia A_{ijml} con el tamaño del sistema, se pueden observar en nanopartículas de plata [Medrano 10b].

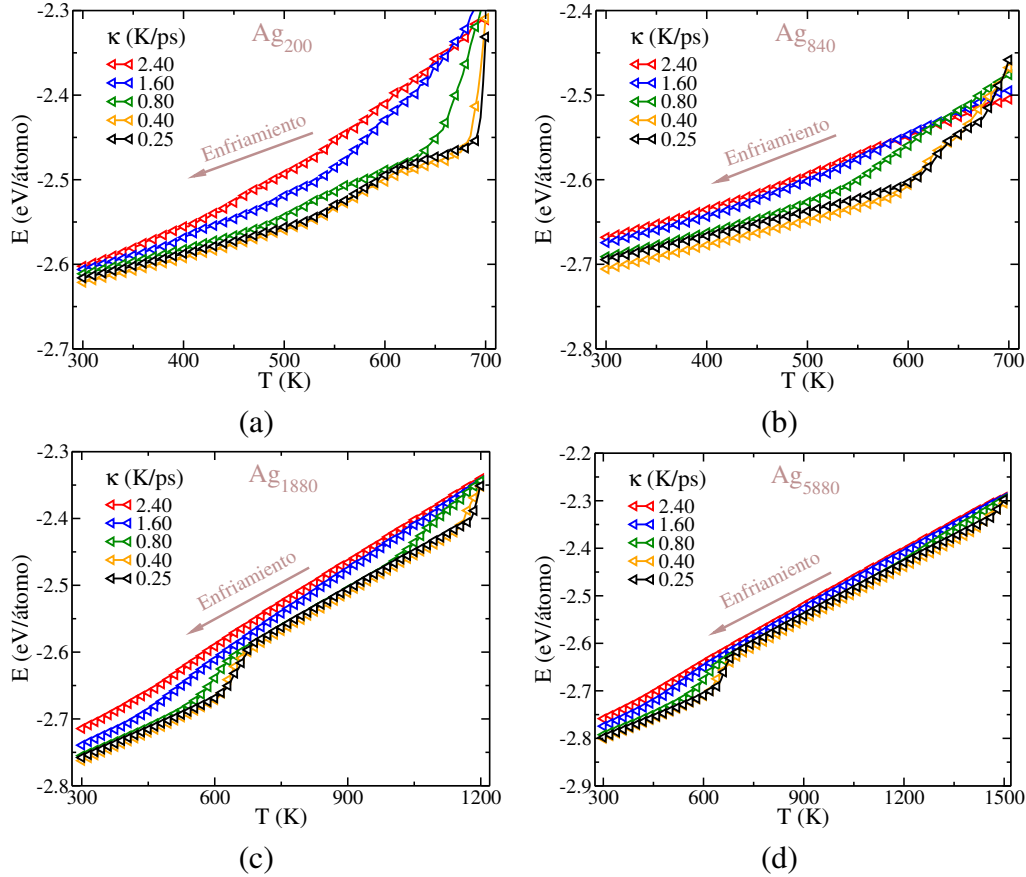


Figura 4.5: Curvas caloríficas de NHs de Ag para tamaños de; N_1 (a), N_5 (b), N_7 (c), y N_{11} (d), correspondientes para el enfriamiento suave y lento.

Vale la pena mencionar que además de estudiar el orden local de los NHs a la temperatura de 300 K (indicado líneas arriba), también es posible estudiar la variación de los índices A_{ijml} en función de la temperatura desde el estado líquido del NH. Lo mismo también se puede hacer con otras cantidades físicas, como la energía y la FCP. De hecho, la energía total promedio por átomo disminuye de distintas maneras conforme se va enfriando el sistema (véanse las gráficas de la figura 4.5). Así, diferentes velocidades de enfriamiento conducen a características diferentes del sistema que se obtiene. En la figura 4.5 (a) se observa los cambios en la energía promedio para los NHs de Ag_{200} donde las curvas presentan inflexiones y no descienden linealmente cuando la temperatura decrece. Por ejemplo, para las velocidades intermedias $\kappa_{10} = 2,4K/ps$ y $\kappa_{13} = 1,6K/ps$, la energía del sistema indica que existe un ligero cambio estructural; es decir, la estructura desde la fase líquida se viene casi reordenando y terminando en una morfología casi distinta a la forma alargada (imágenes mostradas en la figura 4.2 para N_1). Además, para velo-

idades bajas ($\kappa \leq 0,8$, especialmente $\kappa_{16} = 0,25K/ps$), las energías disminuyen drásticamente alrededor de ~ 700 y ~ 600 K, pasando bruscamente de una morfología alargada de estado líquido a una semi-esférica debido a que el enfriamiento lento permite la difusión adecuada de los átomos en todo el sistema. Luego, la energía continúa disminuyendo casi linealmente hasta aproximadamente 300 K, donde la estructura adquiere la forma de un *cluster* esférico (imagen mostrada en la figura 4.2 para N_1) y con cierta simetría fcc. Para los NHs de Ag_{840} la curva $E(T)$ se comporta en forma similar (véase la figura 4.5 (b)): a velocidades de κ_{10} y κ_{13} descende linealmente con la temperatura, donde el NH mantiene una estructura deformada desde la contraparte líquida (imágenes con forma de pera mostradas en la figura 4.2 para N_5), a diferencia de las velocidades bajas ($\kappa \leq 0,8K/ps$), donde la morfología de la estructura líquida sufre cambios en la estructura atómica pasando rápidamente del NH de forma alargada a un *cluster* semi esférico; es decir, la energía del sistema a κ_{16} disminuye a 700, 670 y 640 K indicando el crecimiento del orden estructural [Zhou 05]. Para los sistemas mayores a 1000 átomos, $N > N_5$, se obtiene mayor estabilidad estructural pues el comportamiento de la curva $E(T)$ varía linealmente con la temperatura a velocidades de $\kappa_{10} = 2,4$ y $\kappa_{13} = 1,6K/ps$ (véase las figuras 4.5 (c) y (d)), el cambio continuo de la energía indica que los sistemas (N_7 y N_{11}) no sufren cambios estructurales obteniéndose NHs sólidos no cristalinos cuando se enfrían [Chen 04, Lobato 09]. Esto es debido a que a estas velocidades intermedias no se consigue aún un tiempo suficiente para que los átomos del sistema se reordenen y cambien a posiciones más estables [Qi 08], manteniendo casi una estructura amorfa a temperatura ambiente. Para velocidades lentas ($\kappa \leq 0,8K/ps$) las energías promedio caen suavemente apenas comenzando la disminución de la temperatura (observadas claramente para los NHs de Ag_{1880}) debido a que rápidamente se produce un cambio en la estructura la cual pasa de una forma alargada a un *cluster* semi esférico. Posteriormente la curva $E(T)$ decrece linealmente hasta que alrededor de 600 y 700 K decae abruptamente, para luego decrecer nuevamente en forma lineal hasta 300 K. Es bien conocido que el cambio discontinuo en la energía ocurre a una temperatura de transición estructural causado por la diferencia en el ordenamiento atómico (desordenado en la fase líquida y cristalina en la fase sólida). Esta temperatura de transición de fase cristalina se define como una transición de fase de primer orden [Miao 05, Shibuta 11]. Las configuraciones correspondientes indican que por debajo de esta temperatura de transición el sistema se cristaliza (temperatura de cristalización), mientras que por encima el sistema se convierte en líquido homogéneo (estructura tipo vidrio). Además, las configuraciones finales a 300 K muestran nanopartículas esféricas con alta simetría fcc (véase la figura 4.2 para N_7 y N_{11} a la velocidad de κ_{16}).

Específicamente la temperatura de cristalización ocurre en un intervalo; es decir que la cristalización de los NHs de Ag_{1880} comienza a 690 K y termina a 620 K y para los NHs de Ag_{5880} comienza a 700 K y termina a 640 K, ambos para κ_{16} . Comportamientos similares se han reportado en *cluster* y NHs de Ag [Tian 08, Qi 08] (véase la figura 4.5 (c) y (d)). Las temperaturas de cristalización son más bajas que el punto de solidificación o el punto de fusión de un sólido macroscópico de Ag ($T_f = 1233K$ [Tian 08])⁷, debido al alto grado de enfriamiento que

⁷Para materiales macroscópicos el punto de fusión y solidificación coinciden, lo cual no ocurre con los nanomateriales.

es determinado a su vez por el enfriamiento lento (valores bajos de κ) [Zhou 05]. Además, uno puede observar que existe diferentes temperaturas de cristalización (entre 600 y 700 K) para las diferentes razones de enfriamiento bajas (entre $[0.8, 0.25] K/ps$); es decir, cuanto más lenta es la velocidad de enfriamiento mayor es la temperatura de cristalización (véase la figura 4.5 (c) y (d)). Esto puede deberse a que las diferentes formas de nucleación, al ser procesos estocásticos, hacen variar esta transformación de fase cuando se varían las velocidades bajas de enfriamiento [Sankaranarayanan 07].

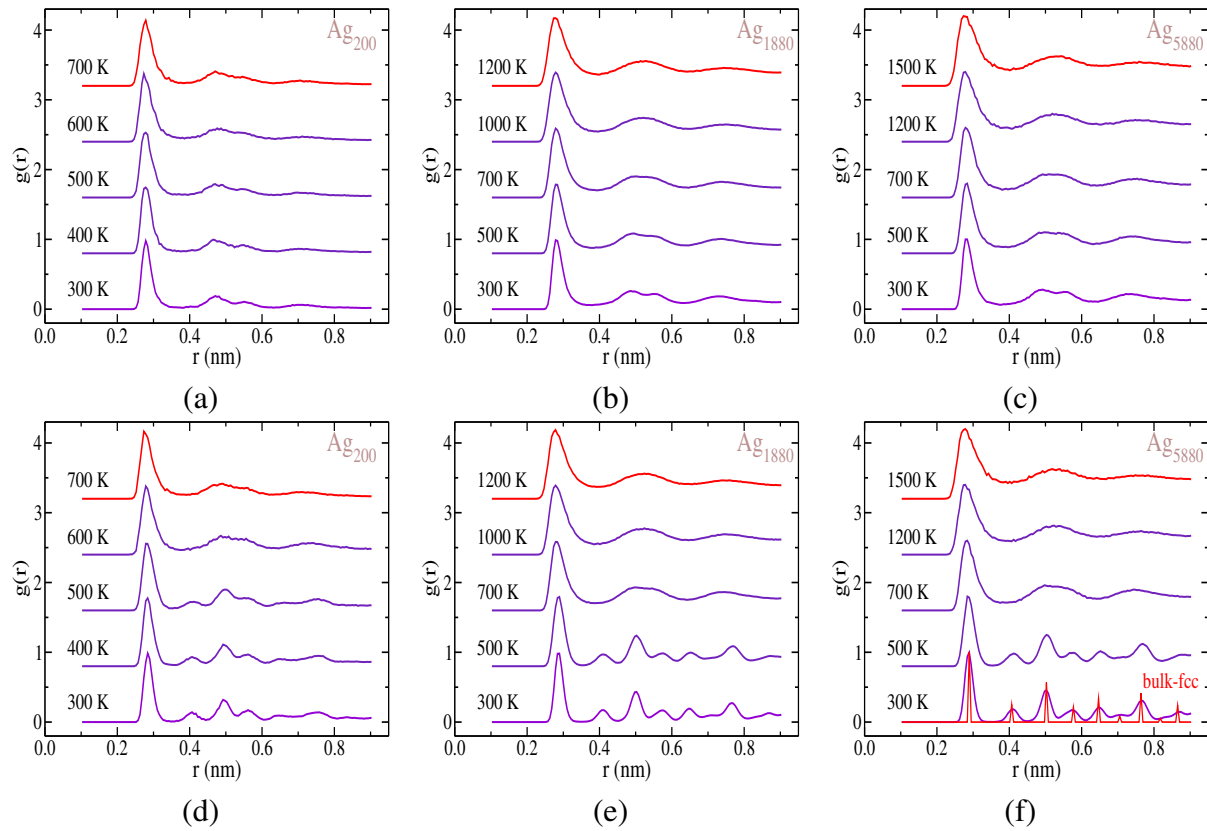


Figura 4.6: Variaciones de la FCP para diferentes temperaturas dentro del proceso de enfriamiento a velocidades extremas de κ_1 ((a)-(c)) y κ_{16} ((d)-(f)), y para tamaños de N_1 ((a) y (d)), N_7 ((b) y (e)) y N_{11} ((c) y (f)).

Los rasgos estructurales no vistos en la dinámica del proceso de enfriamiento, aparte de las curvas caloríficas, se observan en las variaciones de la FCP conforme se disminuye la temperatura (véase la figura 4.6). Así, la curva $g(r)$ brinda información del orden o desorden estructural en el transcurso de la dinámica, examinando las estructuras atómicas de los NHs de Ag conforme se va disminuyendo la temperatura (véase la figura 4.6). Las curvas superiores de la FCP (color rojo) corresponden a las estructuras atómicas de fase líquida a 700, 1200 y 1500 K. Para la velocidad de enfriamiento más alta (κ_1) podemos ver, mediante la curva $g(r)$, que el sistema presenta una estructura amorfa típica cuando la temperatura desciende hasta los 300 K. Esto se

debe por supuesto al enfriamiento rápido que no da opción a un ordenamiento estructural en el sistema. Así, coexisten tipos o facetas estructurales presentes en menor grado en NHs sólido con estructura amorfa. Sin embargo, para la velocidad de enfriamiento más baja (κ_{16}), las curvas de $g(r)$ exhiben picos característicos de estructuras ordenadas o cristalinas cuando la temperatura es menor de 600 K (por ejemplo a 500 K en la figura 4.6 (d)-(f)), en acuerdo con lo observado en las curvas caloríficas donde entre 700 y 600 K se aprecia un salto brusco en la energía (véase la figura 4.5 (c)-(d)). Esto indica la formación de orden cristalino en los NHs de Ag, pues para temperaturas de 500 y 300 K aparece un pico pequeño entre los dos primeros de la curva $g(r)$ correspondiente a un tipo de orden a mediano alcance [Chen 04]. Este orden cristalino explica la transición de fase líquida-sólida de la curva $E(T)$ o una transición estructural entre amorfo y cristalino del tipo fcc, comparada con su correspondiente contraparte macroscópica de la figura 4.6 (f) (línea roja a 300 K). Vale aclarar que en algunos casos el segundo pico de las curvas $g(r)$ a 25 K/ps (véase la figura 4.6 (a)-(c)) sufre una ligera separación o división, el cual proporciona información de una nueva estructura ordenada, que coexistía con otras en el interior del hilo a temperaturas mucho mayores a 300 K [Chen 04]. Además, en el intervalo de ~ 600 K para arriba, independientemente de la velocidad de enfriamiento, las curvas $g(r)$ son idénticas y revelan el rasgo estructural típico de un líquido con un ordenamiento topológico de corto alcance [Lobato 09] (véase la figura 4.6).

Ahora, con el objetivo de observar el comportamiento de los grupos de estructuras locales presentes en los NHs de Ag, respecto a los descensos de temperatura, analizaremos las variaciones de la abundancia de índices de pares vecinos, A_{ijml} , al variar la temperatura. Este estudio se hace para velocidades de $\kappa_1 = 25$, $\kappa_{10} = 2,4$ y $\kappa_{16} = 0,25$ K/ps en NHs de Ag₂₀₀, Ag₁₈₈₀ y Ag₅₈₈₀ vistas en la figura 4.7. En este caso nos concentraremos solo en los índices 1421, 1422 y 1551; los cuales son caracteres típicos de orden local fcc, hcp e ih. La figura 4.7 (a), (b) y (c), para el caso del enfriamiento rápido (κ_1), muestran el comportamiento de los índices 1421, 1422 y 1551, que son tipos de estructuras locales que coexisten en menor medida, prevaleciendo en cada sistema como una mezcla de estructuras de orden de corto alcance y que aumentan muy ligeramente conforme se disminuye la temperatura manteniendo casi invariante el carácter estructural del estado líquido. Para los NHs de Ag₁₈₈₀ y Ag₅₈₈₀, el índice de mayor porcentaje es el 1422 que alcanza un 15 % aproximadamente, indicando una ligera estructura cristalina hcp (hexagonal compacta) en el interior de los NHs. Sin embargo, en el sistema pequeño (NHs de Ag₂₀₀) el índice 1551 toma importancia con un 13 %, aproximadamente, lo cual indica el grado de medida de una estructura interna icosaédrica y cierta existencia de simetría de orden cinco [Chen 04]. Como se mencionó líneas arriba, la división del segundo pico en la curva $g(r)$ para el enfriamiento rápido es debido a la presencia de otros tipos de estructuras, los cuales se expresan en los índices 1431 (fcc con defectos), 1422 y 1551 existentes en los NHs de Ag y que están presentes en todo momento durante el enfriamiento rápido. Por otro lado, a la velocidad de $\kappa_{10} = 2,4$ K/ps los pares vecinos 1421 y 1422 se incrementan gradualmente al disminuir la temperatura, pero a la temperatura del cambio de fase líquida-sólida (cuando el NH se solidifica a partir de 600 K a más) el valor del índice 1421 crece rápidamente comparado con el resto de índices. Esto muestra la formación de algún tipo de orden estructural en el interior de los NHs de Ag₁₈₈₀ y Ag₅₈₈₀ (véase la figura 4.7 (e) y (f)), lo cual no se podría observar a través de las curvas $E(T)$ en la figura 4.5

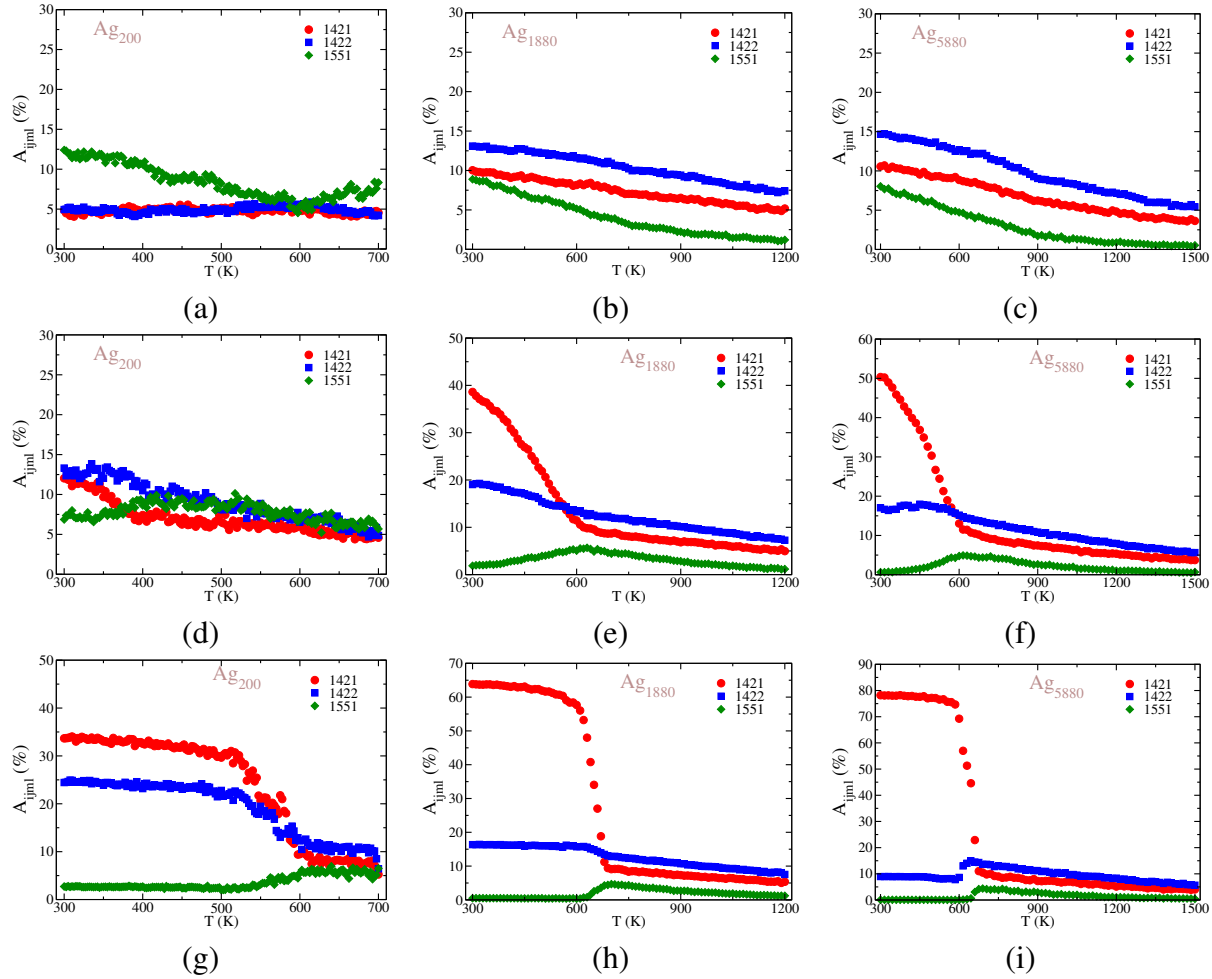


Figura 4.7: Variaciones de la abundancia de pares vecinos porcentual respecto a la temperatura, para los tamaños de N_1 (primera columna desde la parte izquierda), N_7 (segunda columna), y N_{11} (tercera columna), y para velocidades de 25 K/ps ((a)-(c)), 2.4 K/ps ((d)-(f)) y 0.25 K/ps ((g)-(i)).

(c) y (d) para κ_{10} . Existe una excepción para el sistema pequeño (Ag_{200}), pues los pares vecinos 1421 y 1422 que representan el carácter cristalino (fcc y hcp) e incluso hasta el 1551, no cambian significativamente cuando disminuye la temperatura. Si seguimos disminuyendo la velocidad de enfriamiento a valores menores observaremos que los sistemas van adquiriendo mayor identidad en sus estructuras internas conforme se va solidificando hasta 300 K [Lobato 09]. En el caso del enfriamiento lento, $\kappa_{16} = 0.25 \text{ K/ps}$, el par vecino 1421 va tomando lugar en todo el sistema con un 35 % en el sistema Ag_{200} , 64 % en el sistema Ag_{1880} y 78 % en el sistema Ag_{5880} (véase la figura 4.7 (g)-(i)), donde el resto de índices decrece dramáticamente a diferencia de la estructura hexagonal compacta (1422) el cual se mantiene ligeramente cuando disminuye la temperatura. El incremento repentino del orden local fcc (1421) salta abruptamente alrededor de 690 y 700 K para NHs de Ag_{1880} y de Ag_{5880} , respectivamente, mientras que los demás índices que represen-

tan la minoría en el sistema decrecen repentinamente a la misma temperatura (véase la figura 4.7 (h) e (i)). Esto es debido a la cristalización de los NHs. Vale mencionar que el par 1422 mantiene cierto porcentaje después de la cristalización indicando alguna existencia de microestructuras hcp al final del enfriamiento. Comparando estos saltos y caídas con las curvas caloríficas a esa misma temperatura y velocidad, observamos la transición líquida-sólida a la misma temperatura de cristalización. Este fenómeno de transición de fase amorfo-cristalino se observa mejor para tamaños arriba de los 1000 átomos en el par vecino 1421. Por otro lado, para NHs de Ag_{200} el comportamiento con el número 1421 es similar con la diferencia que ocurre suavemente (alrededor de 550 K, véase la figura 4.7 (g)); es decir, no existen saltos ni caídas repentinas debido a que estructuralmente el sistema se reordena prolongadamente generando una configuración mixta (fcc y hcp), esto se confirma en la respectiva curva calorífica a dicha velocidad de enfriamiento baja.

En particular, el carácter ordenado de la estructura local fcc (1421) demuestra lo que se ha comentado desde párrafos anteriores acerca de la cristalización de los NHs a través del proceso de enfriamiento lento (0.25 K/ps). Por ejemplo, para los NHs de Ag_{5880} posee un porcentaje alrededor de 80 % (menos que el 100 % a causa de los átomos en la superficie, los cuales poseen vecinos incompletos en el conteo de la estructura fcc). Este comportamiento en NHs de Ag se observa independientemente del tamaño, desde 200 hasta 5880 átomos, pero con la diferencia que para 440 átomos ($N > N_3$) recién alcanza un 50 % en todo el sistema. El dominio del índice 1421 a velocidades lentas fue reportado en otros sistemas similares como nanopartículas o *clusters* de Ni [Qi 01], Au [Chen 04] y Ag [Lobato 09, Medrano 10b].

Comportamientos peculiares durante el enfriamiento del sistema Ag_{1880}

Durante el proceso de enfriamiento a ciertas velocidades de enfriamiento, del sistema Ag_{1880} se observan algunas peculiaridades. Como se describió en el artículo [Cuba 11] (en la mencionada referencia solo se estudió las propiedades estructurales del sistema Ag_{1880}), para cierto valor de la velocidad de enfriamiento ocurre una ruptura en la estructura del NHs de Ag_{1880} (véase la figura 4.8 (c)) y para otra velocidad ocurre un colapso estructural, formando un *cluster* esférico (véase la figura 4.8 (d))⁸. Conductas parecidas ocurren al observar en el proceso de calentamiento la evolución estructural para varias temperatura y tiempos de relajación registrando una desviación en el movimiento atómico e inestabilidad durante la relajación en NHs de Ni [Wen 04]. Además, en otro caso, cuando se incrementa el espesor del NH de Cu, la temperatura para lograr la ruptura y transición estructural también aumenta [Kang 03]. Vale aclarar que procesos de ruptura se logran mediante tensiones, compresiones y torsiones en NHs.

En este caso particular, hemos utilizado el mismo intervalo de velocidades, $\kappa \in [25, 0.25] \text{ K/ps}$, donde el objetivo central fue encontrar con mayor exactitud el valor de la velocidad a la cual

⁸Este comportamiento de inestabilidad estructural también se observa en el presente trabajo pero ocurre con mayor frecuencia en tamaños pequeños menores a 1000 átomos y poco frecuente en menores a 2000 átomos, debido a la fuerte influencia de los átomos superficiales en el sistema y el ligero estado equilibrado de su correspondiente fase líquida. Sin embargo, al trabajar con un conjunto de configuraciones equivalentes, las estructuras atómicas promedio del colectivo reduce este comportamiento.

ocurría la ruptura y el colapso estructural, obteniéndose los valores de 2.5567 y 1.731 K/ps , respectivamente. Para someter al sistema Ag_{1880} al enfriamiento y no tener influencia de la estructura fcc base, se ha llevado al NH a estado líquido de 1500 K , donde inmediatamente la estructura estado líquido se sometió a distintos descensos de temperatura hasta llegar a los 300 K . Las morfologías resultantes bajo algunas razones de enfriamiento se observan en la figura 4.8, en la cual se muestra que para velocidades altas ([25,2.56] K/ps) se obtienen NHs de forma alargada, para velocidades intermedias ([2.56,1.73] K/ps) deformaciones estructurales, y para bajas ([1.73,0.25] K/ps) el NH colapsa en una nanopartícula esférica con cierto grado cristalino de gran porcentaje fcc, mostrada en la figura 4.9 (c).

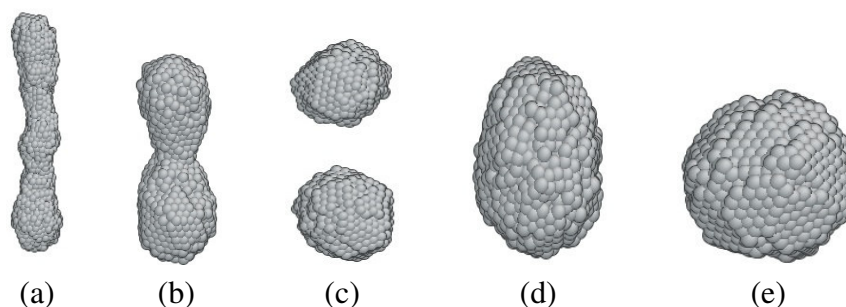


Figura 4.8: Configuraciones atómica del sistema Ag_{1880} influenciadas por diferentes velocidades de enfriamiento; 25 K/ps (a), 2.56 K/ps (b), 2.0 K/ps (c), 1.73 K/ps (d), y 0.25 K/ps (e).

Por ello se puede hacer una clasificación en tres regiones de acuerdo a las velocidades rápidas, intermedias y lentas. La región I (véase la figura 4.9 (c)), $k > 3,0$ K/ps , donde los NHs aún mantienen su forma alargada y una estructura atómica donde no predomina ningún tipo de estructura cristalina, solo comportamientos amorfos (véase la figura 4.9 (b)). La región II, $1,7 < k < 3,0$ K/ps , donde el NH se ha dividido en dos nano-partículas de plata y las estructuras cristalinas tipo fcc y hcp comienzan a dominar mientras que la estructura icosaédrica va desapareciendo (véase la figura 4.9 (c)). Por último, se tiene la región III, $k < 1,7$ K/ps , donde las dos nano-partículas que existían en la segunda región colapsan en una sola nano-partícula con una estructura atómica que en su mayoría es una de tipo fcc como era de esperarse ya que la plata en su fase *bulk* tiene este tipo de estructura.

Adicionalmente, se realizó el análisis a la variación de la abundancia de índices de pares (A_{ijml}) con la temperatura en el proceso de enfriamiento a la velocidad de 0.25 K/ps (véase el interior del gráfico 4.9 (a)) donde se encontró, de manera similar a la función de correlación de pares $g(r)$, (véase la figura 4.9 (b)), evidencias claras del proceso de cristalización a la temperatura de la transición de fase estructural desorden-orden. En este caso se puede estimar con mayor precisión la temperatura de transición la cual es aproximadamente 610 K (véase la curva $E(T)$ de la gráfica 4.9 (a)). Además, a 0.25 K/ps claramente se observa que con la disminución de la temperatura la estructura cristalina que empieza a dominar sobre las otras es la del tipo fcc, con el índice 1421 y un 60 % aproximadamente de abundancia en todo el sistema.

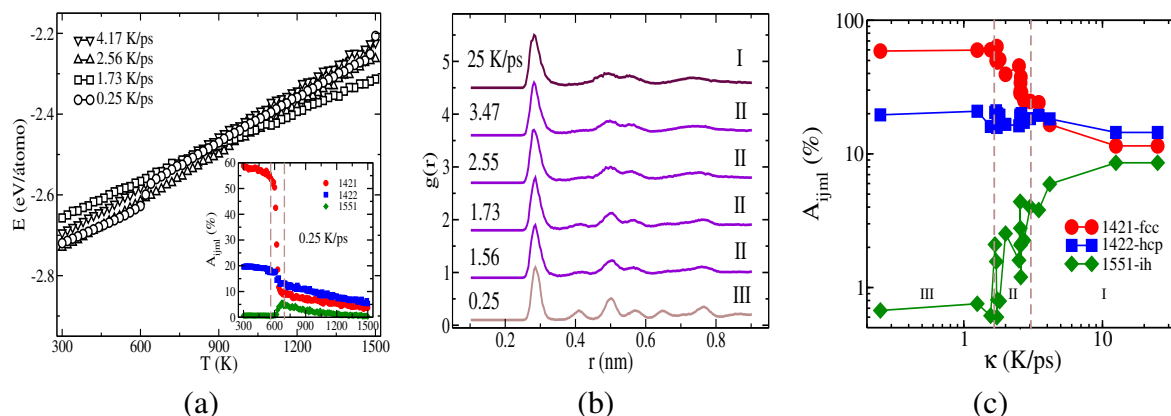


Figura 4.9: En (a) curvas caloríficas y en el interior la abundancia de pares vecinos respecto a la temperatura en el proceso de enfriamiento. En (b) la FCP correspondientes a κ rápidas, intermedias y lentas. Y en (c) la abundancia de pares vecinos respecto a κ .

4.3.2. Propiedades electrónicas

Los resultados anteriores muestran que la velocidad de enfriamiento, κ , afecta de manera muy notoria a las propiedades estructuras de los NHs de Ag de tamaños entre 200 y 5880 átomos. Por consiguiente, es de esperarse que las propiedades electrónicas, expresadas en cantidades como densidad de estados electrónicos, número de participación y la estadística de separación de niveles electrónicos más cercanos (descritas en el capítulo 3) también sean afectadas. Esto es evidente recordando que la información estructural es la entrada a las demás propiedades físicas y no olvidemos que nuestro Hamiltoniano electrónico depende paramétricamente de las posiciones atómicas. Entonces, antes de comenzar, mencionaremos que para realizar los cálculos y obtener algunas cantidades físicas de las propiedades electrónicas, hemos considerado algunos parámetros y que sus valores correspondientes se observan en el cuadro 4.3⁹.

Una de las consecuencias del factor de enfriamiento se observa en las energías propias para cada uno de los NHs de Ag, como se muestra en la figura 4.10. Esta influencia causa una variación ligera en las energías permitidas, independientemente de los tamaños, pues se observa una reorganización de las energías a velocidades lentas, especialmente a 0.25 K/ps, donde el sistema es más accesible a energías mayores a 8 t, ampliando los valores permitidos de la energía. Es decir, a temperatura ambiente, el intervalo de energías es de -4 a 8 t para 25 K/ps (véase la figura 4.10 (a)) y, como se dijo, esto se amplía de -4 a 10 t aproximadamente para 0.25 K/ps (véase la figura 4.10 (b)). En general este intervalo de energías permitidas varía sutilmente con la velocidad de enfriamiento. Esto ocurre especialmente para κ extremas y en los bordes del intervalo de energías, como se observó en las gráficas indicadas. Comportamientos similares en los estados energéticos accesibles presentan las NPs de Ag₂₀₅₇ [Medrano 12].

⁹Es adecuado indicar que podemos obtener la distancia a los primeros vecinos, r_c , a través de otra vía, midiendo el valor del pico principal de la FCP en la figura 4.3, por ejemplo de $r_c = 0,289nm$ para el caso de Ag.

Cuadro 4.3: Valores de los parámetros utilizados para los cálculos de la estructura electrónica en NHs de Ag y Cu.

Parámetros	Valores
t (hopping)	1.0 (eV)
ε_0 (energía de sitio)	0.0 t
Energía inicial	-10.0 t
Energía final	20.0 t
Paso de energía (iteración)	0.02 t
r_c (distancia a los primeros vecinos)	véase el cuadro 4.4
γ (ancho de la Gaussiana)	0.1 t
Δs (paso de separación de niveles)	0.07
Grado del polinomio	sexto

Cuadro 4.4: Valores de la distancia promedio a los primeros vecinos (r_c) en NHs de Ag (cuya barra de error se encuentra alrededor de $1 \times 10^{-3} nm$) para las velocidades de 25, 3.0, 2.4, 1.2 y 0.25 K/ps.

N	$r_c(nm)$				
	κ_1	κ_8	κ_{10}	κ_{13}	κ_{16}
N_1	0.312	0.315	0.311	0.314	0.313
N_2	0.313	0.313	0.315	0.314	0.316
N_3	0.314	0.315	0.315	0.314	0.315
N_4	0.315	0.315	0.315	0.315	0.317
N_5	0.316	0.316	0.318	0.316	0.317
N_6	0.317	0.317	0.317	0.316	0.318
N_7	0.319	0.318	0.318	0.317	0.319
N_8	0.320	0.319	0.318	0.318	0.316
N_9	0.320	0.320	0.319	0.319	0.319
N_{10}	0.320	0.318	0.320	0.318	0.320
N_{11}	0.320	0.320	0.320	0.319	0.320

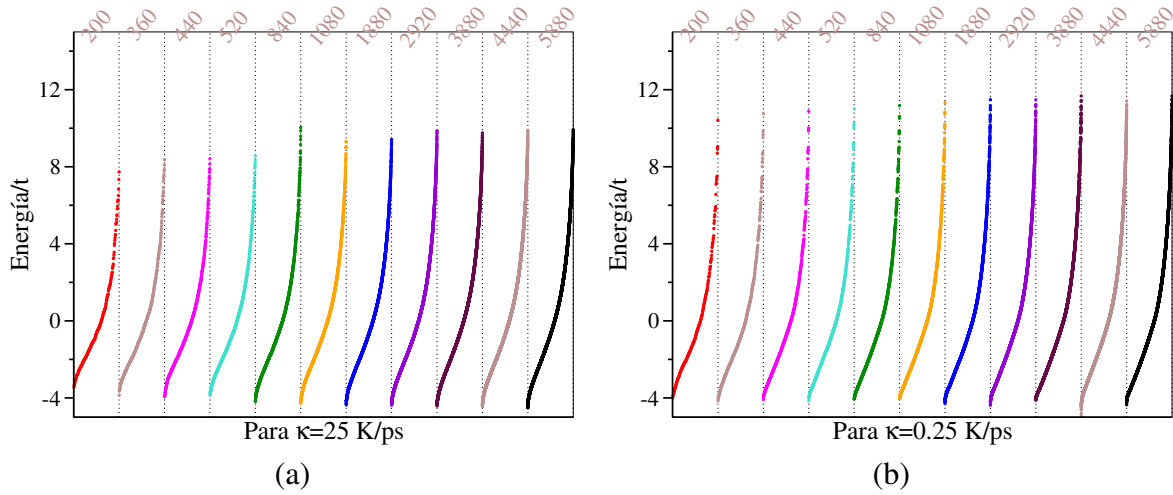


Figura 4.10: Energías permitidas promedio de todos los NHs de Ag (desde N_1 hasta N_{11}) a 300 K, luego de ser enfriadas a las velocidades de; κ_1 (a), y κ_{16} (b).

La consecuencia inmediata sobre las energías accesibles se expresa en la densidad de estados electrónicos (EDOS) promedio. En la figura 4.11 (a), (c) y (e) se observa las variaciones de las EDOS para diferentes velocidades de enfriamiento (κ) en NHs de Ag₂₀₀, Ag₁₈₈₀ y Ag₅₈₈₀, respectivamente. Según los resultados estructurales, aquí deberíamos distinguir claramente los tres casos respecto a los valores de κ altos, intermedios y bajos en la EDOS. Sin embargo, la observación evidente es respecto al tamaño de los NHs de Ag cuyos diámetros van desde 0.5 hasta 3 nm. En la figura 4.11 (a), los NHs delgados (con diámetro alrededor de 0.5 nm) muestran un rasgo tipo de moléculas en cadena por el pequeño tamaño que posee (de 200 átomos) y su EDOS varía ligeramente con la velocidad de enfriamiento, pues para velocidades bajas ($\kappa < 1,2 K/ps$) adquiere picos suaves y discretos. Además, a velocidades altas ($\kappa > 5 K/ps$) la altura del perfil de la EDOS posee una tendencia mayor a 0.2, e incluso más alto que el resto de NHs bajo estudio, debido al carácter discreto del sistema. En NHs menos delgados (con diámetro alrededor de 1.6 nm), los niveles discretos, observados a diferentes valores de κ , se solapan unos con otros formando la banda electrónica continua (véase la figura 4.11 (c)). Sin embargo, la banda electrónica aún mantiene el comportamiento discreto entre las energías 4 y 12t a la velocidad de enfriamiento de 0.25 K/ps. Para NHs gruesos (con diámetro alrededor de 3 nm) el ancho de la banda electrónica es cercano a los valores que posee un sólido fcc (*bulk*-fcc) a medida que se disminuye la velocidad (véase la figura 4.11 (e)). Esa diferencia es debido a que existe una porción de átomos ubicados en la superficie, la cual puede modificar el perfil bien definido del sólido fcc (véase la curva roja de la figura 4.11 (e)). Existen reportes de este comportamiento en la evolución de la EDOS debido al tamaño en NHs de Au y Ti mostrando, primeramente, picos discretos y un posterior solapamiento de los niveles electrónicos conduciendo a una banda continua y similar tipo *bulk* [Wang 01a, Wang 01b].

La variación de la EDOS con el tamaño y con la velocidad de enfriamiento indica que la influencia del enfriamiento sobre la estructura electrónica conduce a un reordenamiento de ella

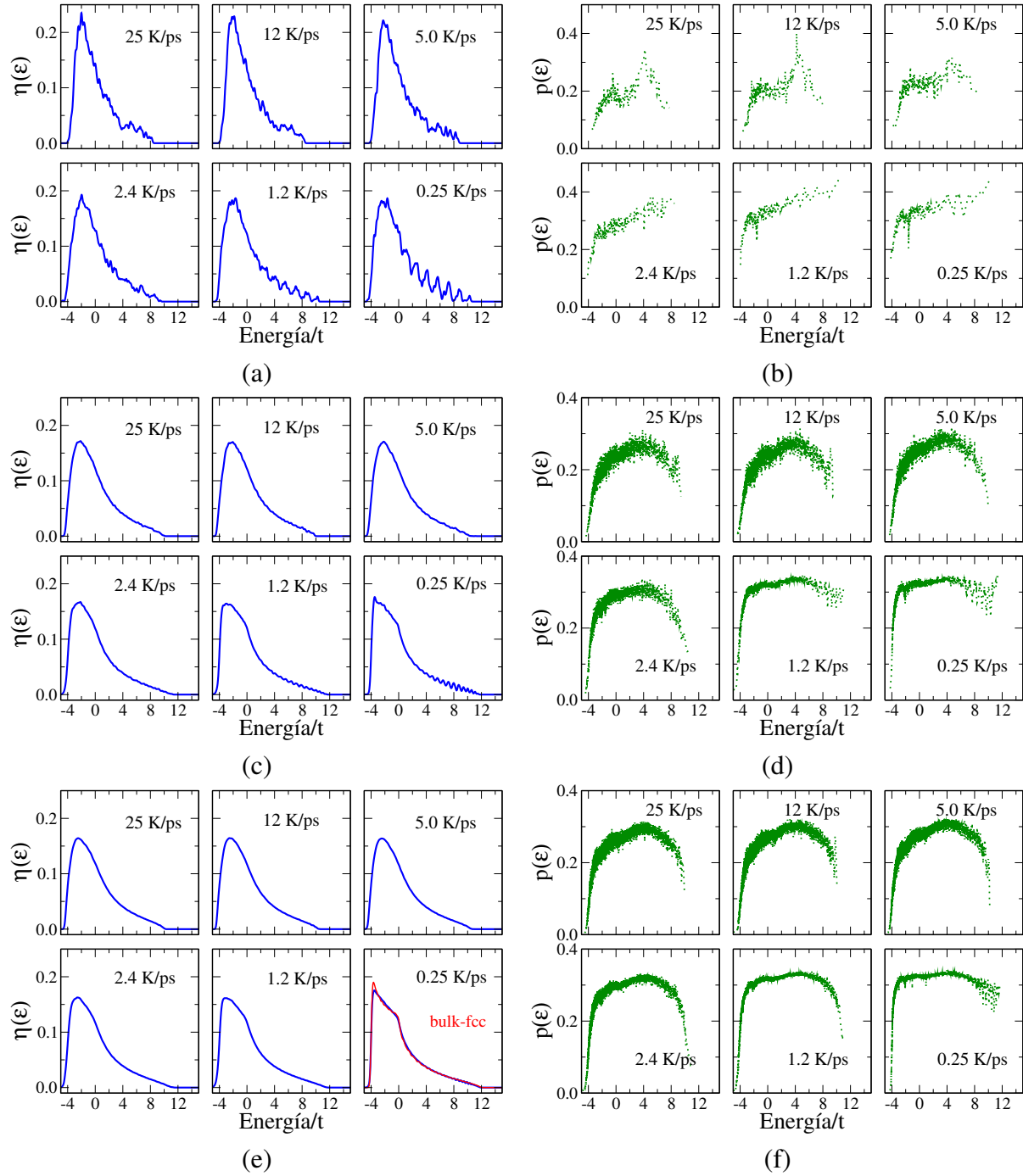


Figura 4.11: Variación de la EDOS y de las razones de participación para diferentes valores de κ en NHs de Ag de tamaños N_1 ((a)-(b)), N_7 ((c)-(d)), y N_{11} ((e)-(f)).

conforme disminuye este factor. Este comportamiento se fortalece al aumentar el tamaño del sistema, donde las velocidades altas e intermedias (por ejemplo 2.4 y 1.2 K/ps) mantienen el desorden no solamente estructural si no más bien electrónico. No obstante, todos los NHs mues-

tran un pico ancho principal y característico alrededor de $-2.0t$, tal que conforme disminuye la velocidad de enfriamiento ($\kappa < 1,2K/ps$) este pico es más pronunciado y se desplaza al lugar del sólido fcc de $\sim -4t$ (véase la curva roja de la figura 4.11 (e)). Este tipo de comportamiento de la EDOS respecto a velocidades de enfriamiento extremas han sido observados en NPs mono-metálicas de plata [Lobato 09, Medrano 12], donde la mayor contribución a esta cantidad física es debido a los átomos del interior.

Otra consecuencia inmediata del enfriamiento sobre los estados permitidos es la variación de la razón de participación (véase la figura 4.11 (b), (d) y (f)) la cual expresa el carácter que poseen los estados electrónicos accesibles en el intervalo de energías desde -4 a $12t$. Esta cantidad varía sutilmente respecto a la velocidad de enfriamiento (de manera similar a la EDOS), manteniendo el comportamiento complejo de los electrones en los NHs; es decir, un comportamiento entre estados localizados y extendidos (o delocalizados). Para NHs de Ag_{200} (hilos delgados) no podemos establecer claramente que sitios contribuyen a un estado determinado puesto que $p(\varepsilon)$ presenta fluctuaciones para todos sus valores de energía debido a que este sistema discreto posee un alto grado de desorden estructural (a medida que disminuye κ). Ligeramente alrededor de la energía de $-4t$ la razón de participación tiende a ser nula, correspondiente a estados localizados, y luego fluctúa con cierto incremento hasta energías de $8t$ (véase la figura 4.11 (b)). Por un lado, la contribución a estados extendidos más estables sin fluctuaciones se observa para sistemas mayores a 1000 átomos, el cual tiene estados ligeramente localizados ($p(\varepsilon) \rightarrow 0$) para los valores extremos de energía, por ejemplo -4 y $10t$ para Ag_{1880} (véase la figura 4.11 (d)) y -4 y $12t$ para Ag_{5880} (véase la figura 4.11 (f)), donde estos extremos de energías corresponden similarmente a las colas de las EDOS [Rieth 98], para cada velocidad de enfriamiento. Este comportamiento es diferente cuando $p(\varepsilon)$ se mantiene casi constante puesto que, otra vez, corresponde similarmente al centro de la banda electrónica de la EDOS. Por otro lado, a medida que los valores de energía se encuentran en el centro de la banda (por ejemplo, -2 a $6t$ para NHs de Ag_{1880} y -3 a $7t$ para NHs de Ag_{5880}), las funciones de ondas electrónicas comienzan a tener un comportamiento extendido en el sistema, manteniendo casi un valor constante en la razón de participación, la cual aumenta a medida que la velocidad de enfriamiento disminuye, especialmente para $0.25 K/ps$, como muestra la figura 4.11 (d) y (f). Comportamientos similares pueden verse en otros sistemas complejos como redes de cuasicristales bi y tri-dimensionales [Rieth 98] y NPs de Ag y Cu [Medrano 12].

Analizando la varianza o desviación cuadrática de la EDOS, $\Delta\eta(\varepsilon)_N$, observamos un comportamiento que era de esperarse puesto que esta cantidad disminuye conforme aumenta el tamaño de los NHs de Ag. Así, donde aproximadamente por encima de los 2000 átomos (NHs con diámetros mayores a $2 nm$) este valor se mantiene cercano a cero [Medrano 12], en el cual ya no es posible apreciar diferencias entre la EDOS de los NHs y del sólido *bulk*-fcc (véase la figura 4.12). Por supuesto, independientemente de las velocidades extremas de enfriamiento mostradas en dicha figura. Además, se puede observar para velocidades altas (por ejemplo para $25 K/ps$ en la figura 4.12 (a)) que los NHs delgados o de tamaños pequeños presentan una mayor desviación que a velocidades bajas (por ejemplo a $0.25 K/ps$ de la figura 4.12 (b)) debido a que estos sistemas poseen los niveles de energía discretos con una coexistencia de múltiples estructuras locales

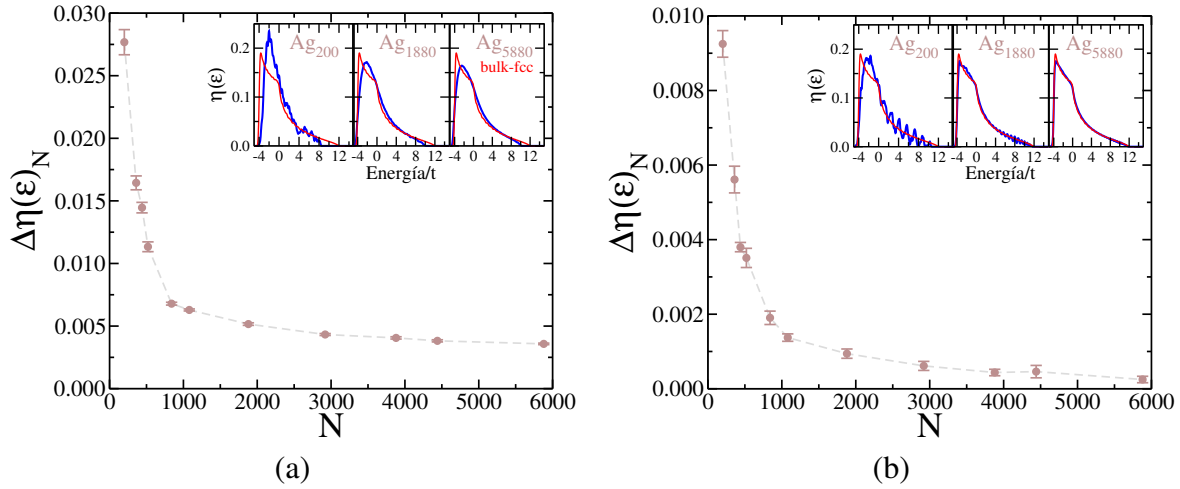


Figura 4.12: Desviación cuadrática de la EDOS respecto al tamaño de los NHs de Ag para velocidades extremas de 25 K/ps (a) y 0.25 K/ps (b).

en el interior del hilo (sólido amorfo). Sin embargo, disminuyendo al máximo la velocidad de enfriamiento, esta diferencia de la EDOS entre el NH y el *bulk-fcc* simplemente se hace más pequeña que el caso anterior puesto que la coexistencia se reduce a solo un tipo estructural fcc (sólido cristalino). Esto es debido a los átomos superficiales, los cuales no poseen doce vecinos próximos que requiere la estructura fcc (especialmente su DOS locales [Torres 09]), alterando ligeramente el perfil total de la curva $\eta(\varepsilon)$.

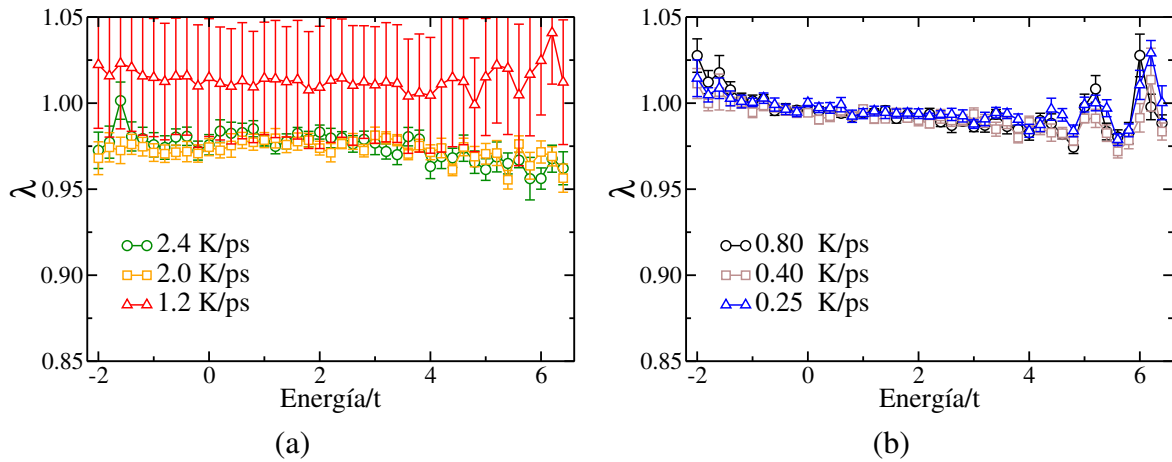


Figura 4.13: Parámetro de escalamiento, λ , de NHs de Ag, respecto a las energías permitidas, después de ser enfriadas a 300 K y para velocidades de κ_{10} , κ_{11} , κ_{13} (a) y κ_{14-16} (b).

Ahora corresponde analizar las propiedades de localización ($\lambda = 0$) o delocalización ($\lambda = 1$) de los estados accesibles (funciones de onda electrónicas). Esto lo hacemos a través de la dependencia del tamaño del sistema sobre la razón de participación, lo cual se expresa en el parámetro

λ . Observamos que en el intervalo de energías permitidas $[-2.0t, 6.5t]$, $p(\varepsilon)$ se mantiene ligeramente constante (véase la figura 4.11 (d) y (f)) para NHs mayores a 1000 átomos. Como se mencionó, $p(\varepsilon)$ se mantiene constante a velocidades bajas ($\kappa < 1,2K/ps$). Así, es de esperarse que λ también se mantenga en dicho intervalo de energía indicando un comportamiento extendido de las funciones de onda electrónicas (véase la figura 4.13 (b)). Sin embargo, el parámetro λ muestra que a pesar del valor constante de la razón y número de participación (estas cantidades son proporcionales y están descritas en la sección 3.2.3) no todas las funciones de onda electrónicas correspondientes al intervalos de las energías permitidas poseen comportamientos similares debido que las variaciones y barras de error de λ varían de forma distinta para las velocidades de enfriamiento intermedias (véase la figura 4.13 (a)) y bajas (véase la figura 4.13 (b)), mostrando en todos los casos carácter extendido o delocalizado en todo el sistema debido a que $\lambda \rightarrow 1$, permitiendo la conducción eléctrica al igual que la plata macroscópica y las NPs de Ag [Medrano 12]. Por otro lado, los estados que presentan comportamientos extendidos similares, independiente de la velocidad de enfriamiento y del tamaño, corresponden a un intervalo de energía mucho más pequeña que la anterior, de $[-1.0t, 5.0t]$ (véase la figura 4.13 (a) y (b)). Vale la pena indicar que para la velocidad de enfriamiento $1.2 K/ps$, los valores de λ no pueden determinarse en forma precisa debido a que la inestabilidad estructural generada a esa velocidad origina una distribución de energías permitidas no adecuadas, en comparación al resto. Resultados parecidos para NPs de plata y cobre son obtenidos en la referencia [Medrano 12] y para cuasicristales bi-dimensionales en la referencia [Rieth 98].

Por otro lado, el comportamiento de las distribuciones de separación de niveles electrónicos más cercanos ($P(s)$) respecto a la velocidad de enfriamiento de los NHs de Ag (véase las figuras 4.14), muestran que para tamaños pequeños (menores a 1000 átomos) la variación en el histograma de $P(s)$ es mucho más notoria que para tamaños grandes (mayores a 2000 átomos), pues la velocidad de enfriamiento no afecta significativamente este comportamiento tipo Wigner; es decir, un carácter metálico más no aislante en todos los NHs de Ag, independiente del tamaño y diámetro. Sin embargo, el desorden u orden estructural generado con velocidades de enfriamiento altas ($\kappa \geq 5K/ps$) y bajas ($\kappa < 1,2K/ps$) hace que no exista una transición Wigner a Poisson (transición metal-aislante). Al contrario, se reportó que esta transición Wigner-Poisson, a través del desorden químico en los niveles electrónicos, es posible en sistemas fuertemente desordenados [Medrano 12, Medrano 13]. Este comportamiento respecto a procesos de enfriamiento se observa también en diversas NPs de plata [Medrano 10a, Medrano 12], donde no existen grandes variaciones a considerar. También, podemos mencionar que este comportamiento tipo Wigner se observó en *clusters* de Na a temperaturas altas considerando electrones s y p [Mansikka-aho 93]. Además, es de esperarse que $P(s)$ no varíe respecto al comportamiento metálico que presentan los NHs, pues esta cantidad al depender de la EDOS promedio (descrita en la sección 3.2.4) tampoco presenta variaciones drásticas o cambios significativos a diversas velocidades de enfriamiento.

En la línea de la estadística de niveles electrónicos más cercanos, el parámetro de Brody, β , es un parámetro útil y adicional para estudiar estos comportamientos metálicos y aislantes presentes en los NHs de Ag. En la figura 4.15 (a) se muestra β respecto a κ para NHs delgados (pequeños),

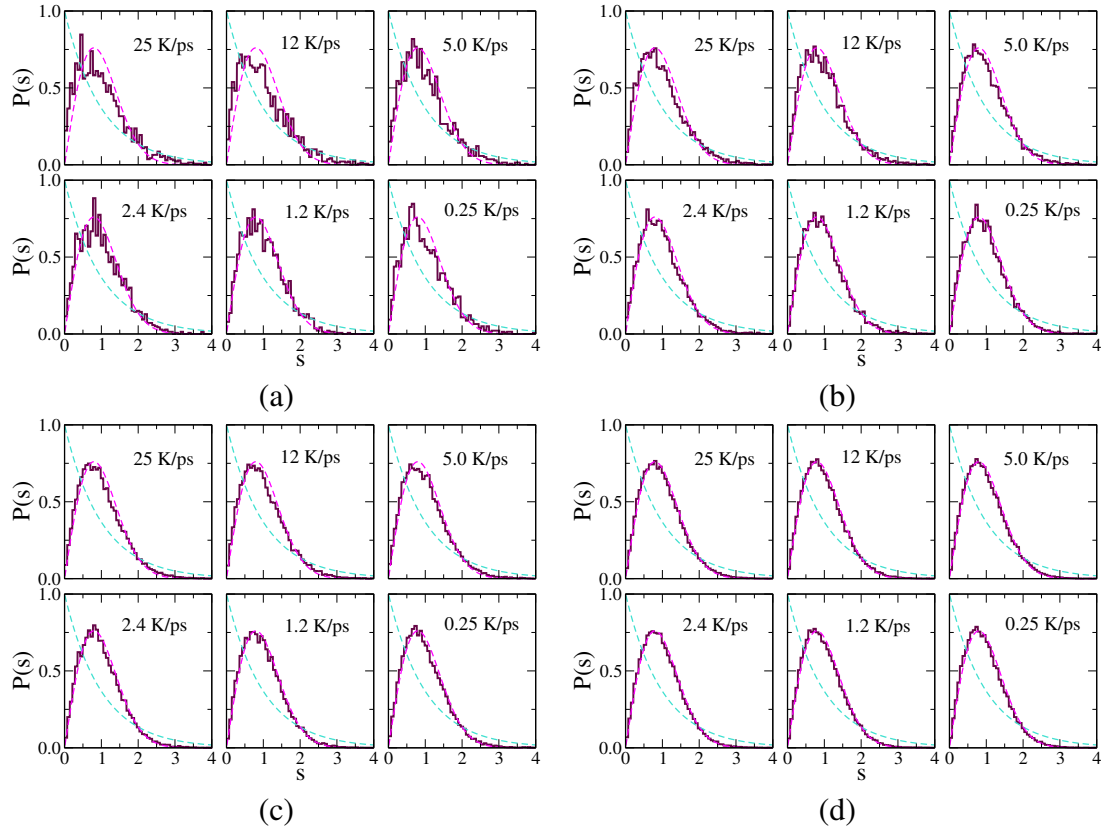


Figura 4.14: Variación de la separación de niveles electrónicos más cercanos, $P(s)$, respecto a κ (histogramas de color marrón) en NHs de Ag para tamaños de N_1 (a), N_5 (b), N_7 (c) y N_{11} (d). Además, se muestra la distribución de Wigner (líneas cortadas de color magenta) y la distribución de Poisson (líneas cortadas de color turquesa).

donde observamos que a medida que descende la velocidad de enfriamiento (desde velocidades altas, intermedias a bajas) el parámetro β aumenta ligeramente en esos intervalos de velocidades. Los valores de β oscilan entre 0.5 y 1.0, lo cual corresponde a las distribuciones cercanas a una tipo Wigner (esperado incluso en el Ensamble Gaussiano Ortogonal, $\beta = 0.95$) [Medrano 12]. Para tamaños menores a 1000 átomos el cálculo de β es más impreciso por la limitada estadística para realizar los cálculos. Sin embargo, para sistemas mayores a 1000 átomos (véase la figura 4.15 (b)) el comportamiento de $\beta(\kappa)$ casi se mantiene constante para las distintas velocidades de enfriamiento con un valor entre 0.8 y 0.95. Estos NHs también presentan un carácter metálico similar a lo reportado en NPs de plata [Medrano 10b, Medrano 12].

4.4. Conclusiones del capítulo

A continuación resumiremos y comentaremos lo relevante de los resultados en la estructura atómica y electrónica de NHs de Ag:

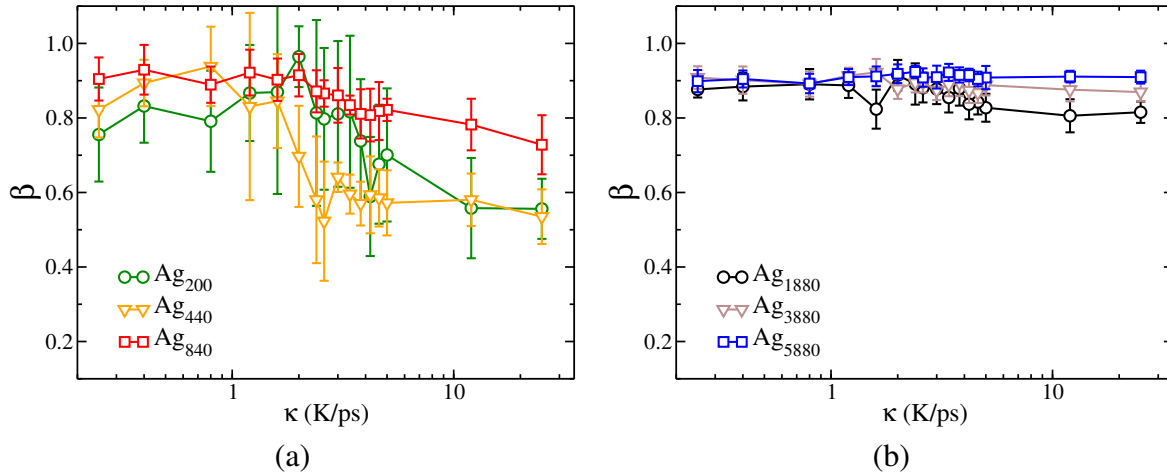


Figura 4.15: Variación del parámetro de Brody, β , respecto a las velocidades de enfriamiento (en escala logarítmica) para NHs de Ag pequeños (a) y grandes (b) a 300 K.

- ☞ Las velocidades de enfriamiento rápidas, intermedias y lentas, alteran significativamente la estructura atómica, produciendo desde estructuras amorfas (no cristalina, tipo vidrio), preservadas por el enfriamiento rápido, hasta estructuras cristalinas fcc, permitidas por el enfriamiento lento. Por otra parte, se obtuvo NPs o *clusters* esféricos constituidos por un solo tipo de cristal fcc en gran porcentaje en toda la estructura, esto para velocidades lentas $\kappa < 1,2K/ps$ (observadas en la figura 4.2 para κ_{16}). Para velocidades intermedias se observaron estructuras policristalinas; es decir, se obtuvo una estructura mixta que consiste en orden local donde coexisten estructuras tipo fcc y hcp para tamaños menores a 1000 átomos.
- ☞ Las propiedades electrónicas son alteradas de forma muy ligera en el proceso del enfriamiento, donde la densidad de estados electrónicos de los NHs muestra que cuando la estructura pasa a ser cristalina fcc, todos los NHs se comportan como su contraparte macroscópica (*bulk*-fcc) a medida que se disminuye la velocidad de enfriamiento. Esta tendencia es más notoria para sistemas mayores a 1000 átomos. Similarmente, la razón de participación tiene un mejor comportamiento para velocidades de enfriamiento bajas, observándose que los estados se encontraban extendidos en todo el sistema en NHs mayores a 1000 átomos. Además, la separación de niveles electrónicos cercanos y el parámetro de Brody muestran un comportamiento típicamente metálico (distribución tipo Wigner) donde los NHs delgados o pequeños presentan ligeras variaciones de esta distribución. Para NHs de 1000 átomos o más grandes, estas dos cantidades presentan valores fijos, lo cual se constata también con velocidades lentas ($\kappa < 1,2K/ps$).

Capítulo 5

Resultados en nano-hilos de cobre

A través del capítulo previo se conoce que la velocidad de enfriamiento influye en la formación de nano-hilos mono-metálicos de plata, en las propiedades estructurales y ligeramente en las propiedades electrónicas. Similarmente, en el presente capítulo se mostrará que la razón de enfriamiento afecta la estructura atómica y las propiedades de los nano-hilos de cobre. Además, discutiremos y compararemos los resultados de los nano-hilos mono-metálicos de cobre con los de plata.

5.1. Preparación de muestras de cobre

La producción de nano-hilos mono-metálicos de cobre (NHs de Cu) se realizó mediante la simulación de DM (descrita en la sección 2.3.1) empleando un potencial de interacción atómico tipo *EAM* (desarrollado en la sección 3.1.2). La forma geométrica de los NHs de Cu se formó mediante un corte cilíndrico de una red fcc en la dirección del crecimiento [001]. Además no se consideraron condiciones de frontera periódicas de ningún tipo. De igual manera que los NHs de Ag, aquí también se ha empleado un conjunto de 11 tamaños mostrados en el cuadro 5.1. La producción de NHs de Cu se realizó incrementando el diámetro y manteniendo la longitud constante de 14.46 nm. En la figura 5.1 se puede observar morfologías de los tamaños de NHs de Cu. Además, en el presente estudio se han considerado 10 configuraciones equivalentes (o muestras), tal que los resultados y las cantidades físicas presentadas son un promedio sobre todas las configuraciones.

Para que los NHs de Cu no mantengan una estructura inicial fcc y sean sometidos a diferentes velocidades de enfriamiento, todos los NHs han sido llevados al estado líquido¹. Además, algunos NHs fueron llevados a temperaturas por encima de la temperatura de fusión del cobre *bulk*. Las temperaturas a la cual fueron llevadas a estado líquido son distintas puesto que estas dependen del tamaño del hilo, debido a que a temperaturas altas los átomos de los NHs delgados se

¹El estado líquido es caracterizado por la FCP (curvas $g(r)$ superiores de color rojo de las figuras 5.6), las curvas caloríficas y la abundancia de índices de pares vecinos (curvas $E(T)$ y A_{ijml} de la figura A.2 (b)) las cuales ayudan a observar la estructura de diversas fases líquidas.

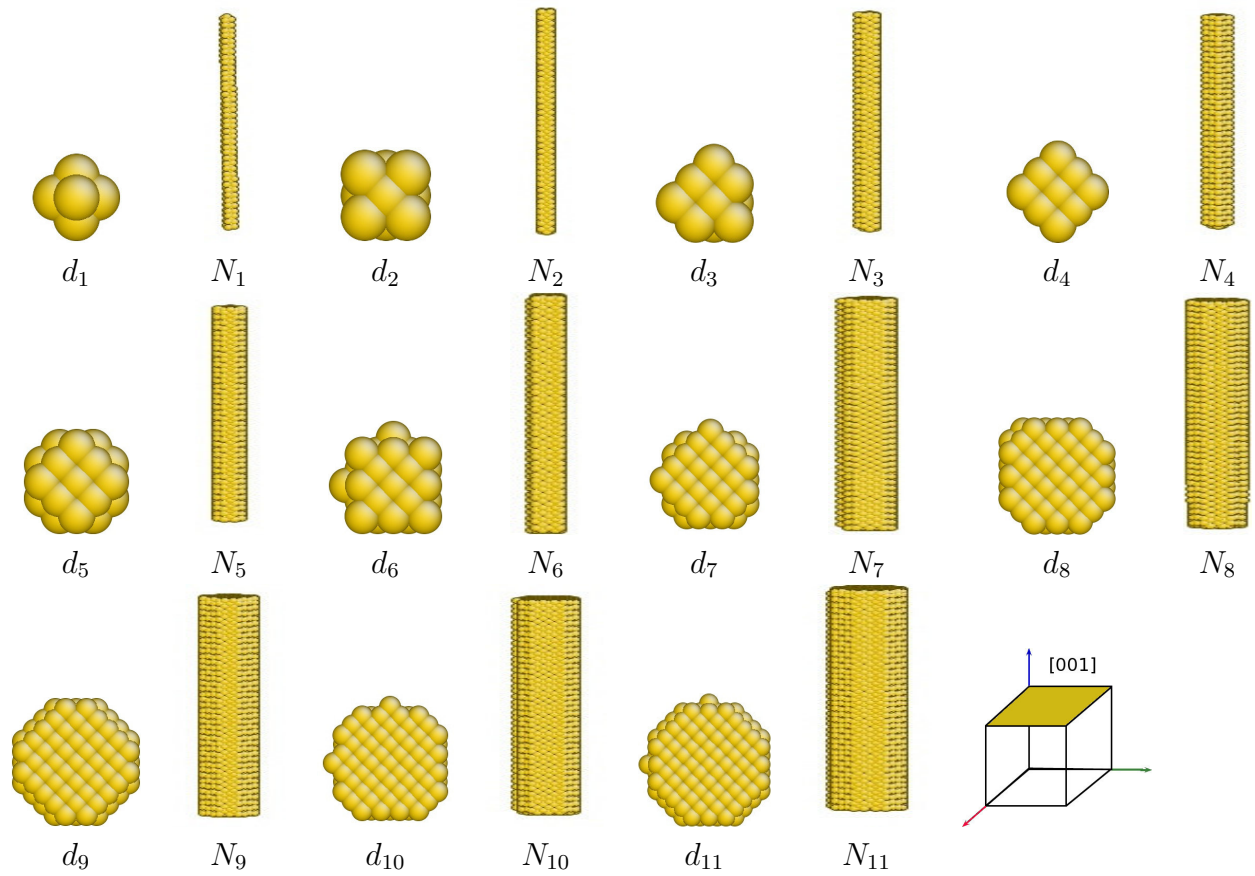


Figura 5.1: Secciones transversales de NHs de Cu vistas desde su plano de crecimiento [001], cuyos valores de sus diámetros se encuentran en el cuadro 5.1. Al lado se muestran otras vistas verticales donde se aprecia la misma longitud de 14.46 nm para cada NH de Cu.

Cuadro 5.1: Conjunto de NHs de Cu, indicando su simbología, número de átomos y diámetros, respectivamente.

Simbología	Nro de átomos	Simbología	$d(nm)$
N_1	200	d_1	0.43
N_2	360	d_2	0.58
N_3	440	d_3	0.72
N_4	520	d_4	0.80
N_5	840	d_5	0.93
N_6	1080	d_6	1.08
N_7	1880	d_7	1.45
N_8	2840	d_8	1.81
N_9	3880	d_9	1.95
N_{10}	4440	d_{10}	2.17
N_{11}	5880	d_{11}	2.53

disocian totalmente perdiendo la forma cilíndrica del hilo. Por tal motivo, los tamaños de N_1 hasta N_5 fueron llevados hasta la temperatura de 700 K , los tamaños de N_6 hasta N_9 fueron llevados hasta unos 1200 K y los tamaños N_{10} y N_{11} fueron llevados hasta unos 1500 K , algunas de estas configuraciones estructurales que corresponden a estas temperaturas se observan en las figuras A.1. Todas las configuraciones equivalentes de diferentes tamaños de los NHs de Cu fueron sometidas a 16 velocidades de enfriamiento, las cuales pertenecen al intervalo $\kappa \in [25, 0,25] K/ps$ (específicamente, desde 2.5 K por 0.1 ps hasta 2.5 K por 10 ps), como se mostró en el cuadro 4.2. Los procesos de enfriamiento son realizados mediante la simulación de MD. En el presente estudio se mostrarán los resultados para algunas velocidades de enfriamiento, similarmente a los NHs de Ag, donde la estructura atómica y sus propiedades cambian considerablemente. Esto se hace con el fin de observar comportamientos similares en ambos NHs mono-metálicos.

Los cálculos de las propiedades electrónicas son basadas en el Hamiltoniano electrónico *tigh-binding* (desarrollado en la sección 3.2.1), en el cual el sistema homo-nuclear de los NHs de Cu facilitaba la definición de la energía de sitio, ε_0 . A pesar que el parámetro *hopping* no es necesariamente igual en Ag y Cu, en el presente trabajo los consideramos igual ya que esto no cambia las tendencias esperadas en cada caso. Vale mencionar que la base orto-normal del Hamiltoniano son los orbitales “ s ”, donde cada orbital tiene su correspondiente sitio atómico y este último es obtenido mediante la simulación de DM. La elección de dicha base es debido a que el número atómico del cobre es 29 (^{29}Cu) y su configuración electrónica es $[Ar]4s^13d^{10}$, donde $[Ar]$ es la configuración del argón. Con lo indicado líneas arriba se resolvió la ecuación de valor propio a través de la diagonalización directa del Hamiltoniano para obtener los estados propios y sus correspondientes energías propias, útiles para calcular ciertas cantidades físicas.

5.2. Discusión e interpretación de resultados

La influencia que tiene la velocidad de enfriamiento, κ , sobre las estructuras de los NHs de Cu es notorio para valores de κ extremos [Zhou 06, Liu 07]. Por tal motivo, para discutir esta influencia hemos seleccionado algunas velocidades características, similares a los NHs de Ag y que mostraremos debidamente en las gráficas respectivas. Esta sección fue dividida en dos partes, primero discutiremos la influencia de κ sobre las propiedades estructurales, como en las curvas caloríficas (desarrollada en la sección 3.1.3), la FCP (desarrollada en la sección 3.1.4) y la abundancia de índices de pares vecinos (desarrollada en la sección 3.1.5)). Posteriormente, discutiremos la influencia sobre las propiedades electrónicas, como la densidad de estados electrónicos (desarrollada en la sección 3.2.2), la razón de participación (desarrollada en la sección 3.2.3) y la separación de niveles electrónicos cercanos (desarrollada en la sección 3.2.4)) para el conjunto de NHs de Cu.

5.2.1. Propiedades estructurales

Primeramente, en la figura 5.2 se observan las configuraciones atómicas finales bajo diferentes velocidades de enfriamiento. En esta figura observamos diferentes morfologías de NHs de Cu, que son el resultado del enfriamiento rápido, suave a lento, expresadas en los valores de κ altos, intermedios a bajos [Liu 07, Shibuta 11], considerados dentro del intervalo indicado en el cuadro 4.2. Vale mencionar que la influencia de la velocidad de enfriamiento en la estructura atómica de NHs se examina mediante la observación directa en la configuración atómica (o estructural), en el análisis de la FCP y la abundancia de índices de pares, así como en las curvas caloríficas de cada NH, las cuales serán discutidas en los siguientes párrafos.

En la figura 5.2 se observa, para el caso de velocidades de enfriamiento altas desde $\kappa_1 = 25$ hasta $\kappa_3 = 5,0K/ps$ (véase la primera y segunda fila de la figura 5.2), que todas las estructuras se deforman desde su morfología cilíndrica inicial. Estos resultados indican configuraciones similares a las configuraciones atómicas de las fases líquidas (véase la figura A.1), debido al efecto del enfriamiento rápido que mantiene el grado de desorden estructural en los NHs. Esta característica se observa mediante su correspondiente FCP de las figuras 5.3 (a)-(d) [Shibuta 11] y que restringe la difusión de los átomos en todo el sistema produciendo una estructura amorfa [Chen 04]. Por otro lado, para velocidades de enfriamiento intermedias desde $\kappa_{10} = 2,4$ hasta $\kappa_{13} = 1,2K/ps$ (véase la tercera y cuarta fila de la figura 5.2) se observa que las estructuras son aún más deformadas que las anteriores estructuras para las velocidades altas, con la diferencia que aparecen ciertos tipos de estructuras locales observadas en sus respectivas FCP. Por ejemplo, la aparición ligera de un nuevo pico ancho entre el primer y segundo pico, mostrada en las figuras 5.3 (a)-(d). Finalmente, para velocidades de enfriamiento bajas desde $\kappa_{14} = 0,8$ hasta $\kappa_{16} = 0,25K/ps$ (véase la última fila de la figura 5.2) se observa que las estructuras con forma esférica van adquiriendo mayor orden estructural en el interior del NH (véase su correspondiente FCP en las figuras 5.3 (a)-(d)), esto es gradualmente conforme aumenta el tamaño de los NHs. Este comportamiento en la estructura de NHs de Cu, similarmente a los NHs de Ag, es debido principalmente al enfriamiento lento que permite a los átomos difundirse y ubicarse en posicio-

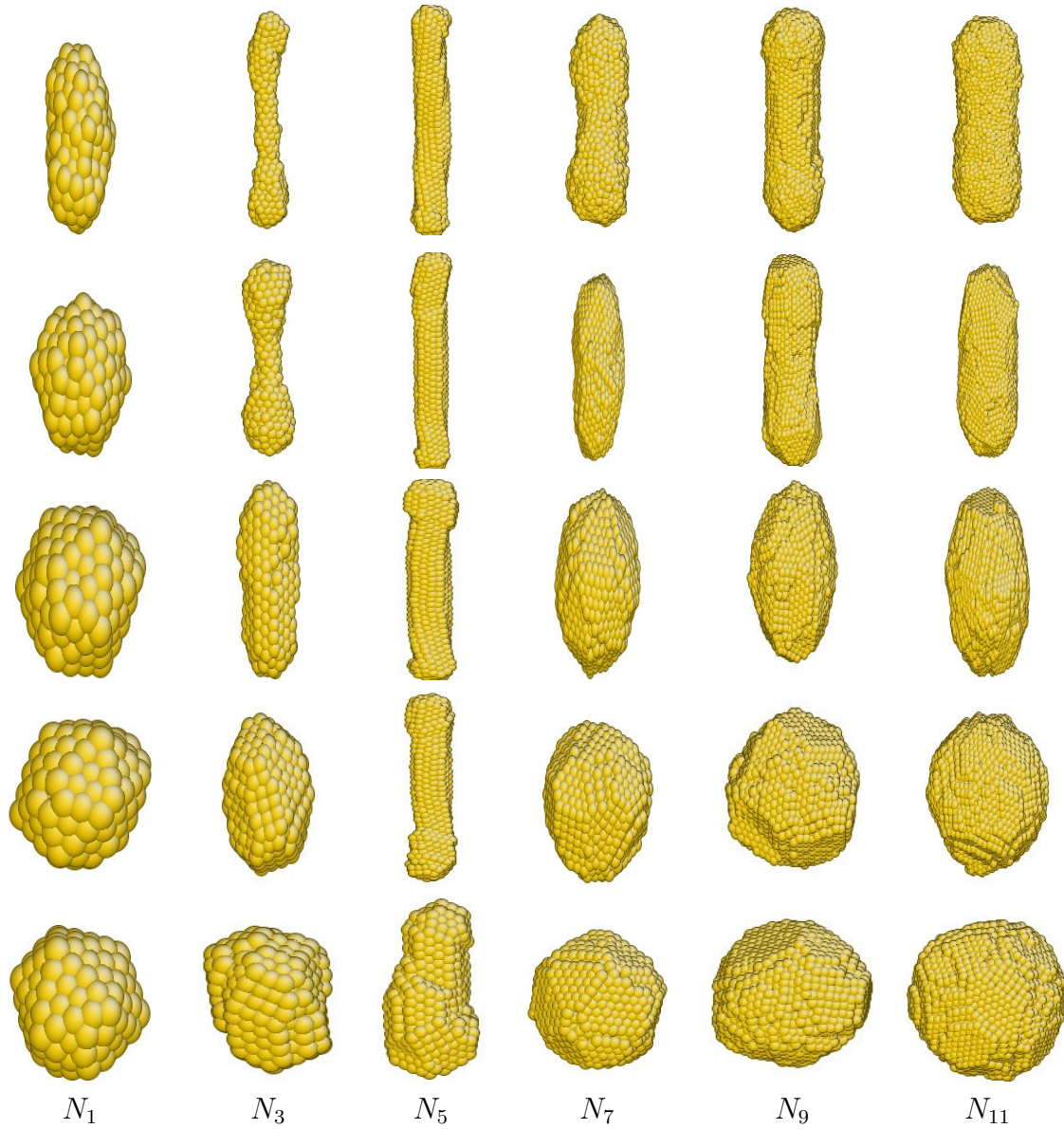


Figura 5.2: Configuraciones atómicas de NHs de Cu enfriadas a velocidades de κ_1 (primera fila desde la parte superior), κ_3 (segunda fila), κ_{10} (tercera fila), κ_{13} (cuarta fila) y κ_{16} (última fila) indicados en el cuadro 4.2 y para diferentes tamaños N_i indicados en el cuadro 5.1. Todas ellas a temperatura ambiente.

nes equilibradas adquiriendo un orden estructural en todo el sistema [Chen 04].

Vale aclarar que las fases líquidas y las estructuras deformadas de ambos NHs de Cu y Ag producidas a velocidades rápidas, son comportamientos de los átomos superficiales. Estos átomos sufren desviaciones en todas las direcciones del sistema desde sus posiciones iniciales mostrando un desorden estructural debido a la poca estabilidad que poseen los NHs en los procesos

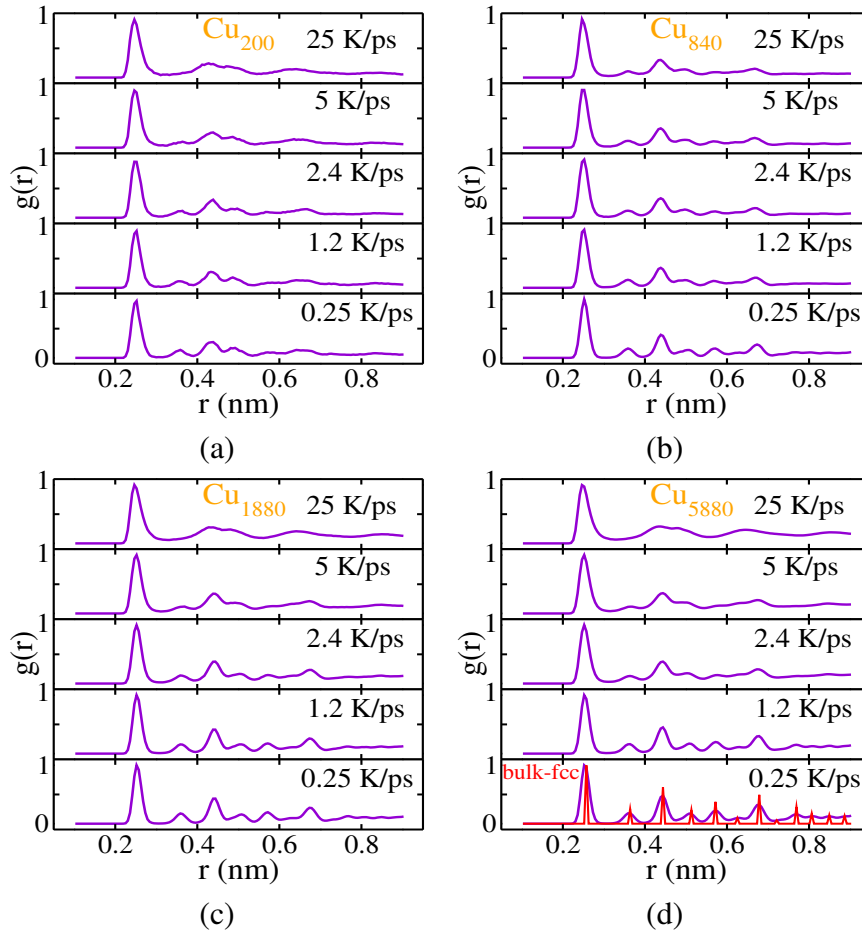


Figura 5.3: Variaciones de la FCP para velocidades de enfriamiento de $\kappa_1, \kappa_3, \kappa_{10}, \kappa_{13}$ y κ_{16} en NH de Cu de tamaños; N_1 (a), N_5 (b), N_7 (c) y N_{11} (d), a temperatura ambiente.

de calentamiento y de enfriamiento. Esta transformación estructural de NHs a *clusters* esféricos, observadas en el presente trabajo y otros NHs metálicos [Wen 04, Cuba 11], principalmente se debe al ligero estado de equilibrio que poseen las fases líquidas (tanto en NHs de Ag y Cu), el cual conlleva a cierta inestabilidad estructural en la formación de NHs. También es debido al potencial de interacción elegido, puesto que algunos potenciales interatómicos no son adecuados para el estudio de sistemas con geometrías variadas y reducidas.

Continuando con la idea del penúltimo párrafo, en la figura 5.3 se observan las FCP de NHs de Cu para cinco velocidades de enfriamiento seleccionadas y correspondientes a las configuraciones atómicas observadas en la figura 5.2, después del proceso de enfriamiento a temperatura ambiente. En la cual, a velocidades de enfriamiento altas ($\kappa_1 = 25$ y $\kappa_3 = 5 \text{ K/ps}$) y para todos los tamaños, las curvas $g(r)$ indican la presencia de una estructura amorfa debido a una característica típica en la separación del segundo pico ancho o lomo de la $g(r)$ [Zhou 05]. Además, la forma de las mencionadas curvas $g(r)$ son similares al NH de estado líquido, no solo por la

similitud en las posiciones de los picos y valles de la curva $g(r)$ si no que también en su configuración atómica. Para velocidades intermedias ($\kappa_{10} = 2,4$ y $\kappa_{13} = 1,2 K/ps$) las curvas $g(r)$ también presentan rasgos típicamente amorfos, sin embargo aparece un nuevo pico ancho entre los dos primeros picos, el cual indica la formación de algún tipo de orden estructural en el interior del hilo. Adicionalmente, otros picos aparecen conforme el valor de la distancia r aumenta, fortaleciendo el orden local. Estos picos emergentes representan tipos de estructuras que ya existían a velocidades altas y que comienzan a predominar en el sistema, a través de una coexistencia de fases estructurales (por ejemplo, fcc, hcp, ih, entre otros). Finalmente, para la velocidad de enfriamiento más baja ($\kappa_{16} = 0,25 K/ps$) las posiciones e incluso la altura de los picos en la FCP son similares con los del cristal fcc (véase la figura 5.3). Claramente podemos observar, desde la configuración atómica y la FCP, que las estructuras solidas de NHs de Cu a temperatura ambiente dependen fuertemente de las velocidades de enfriamiento [Zhou 06]. Especialmente, podemos indicar que alrededor del valor de $0,2 K/ps$ observamos un comportamiento cristalino fcc en los NHS de Cu, similarmente a los NHs de Ag.

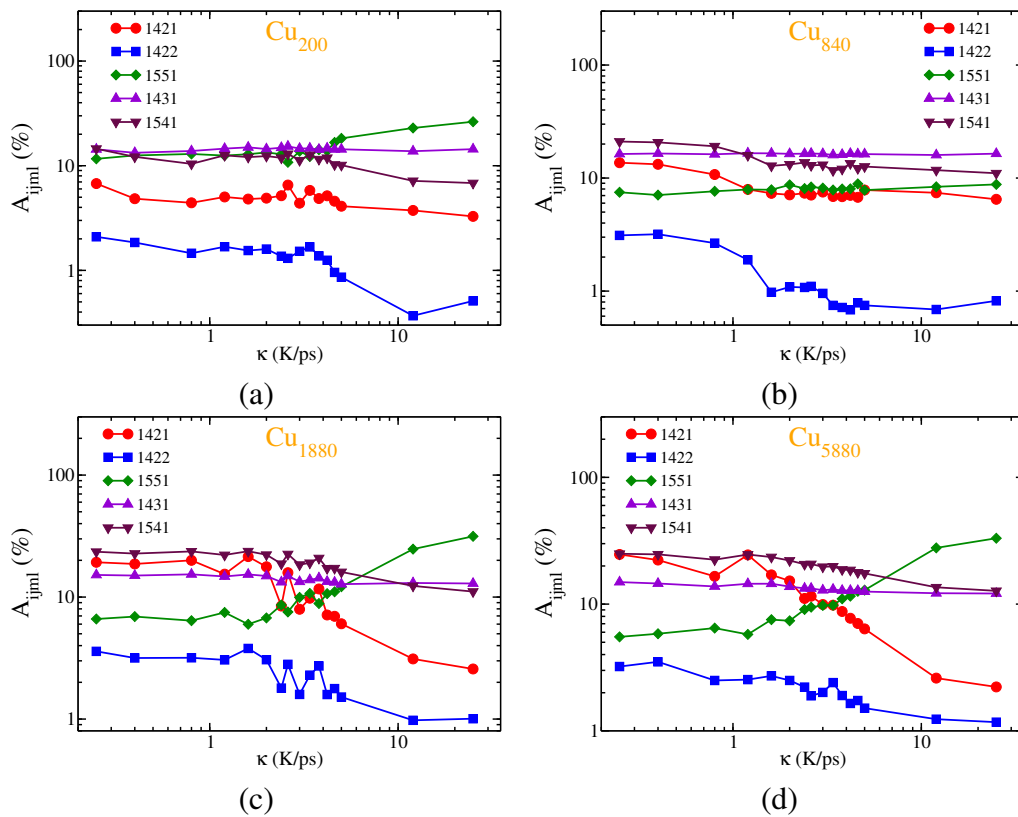


Figura 5.4: Variaciones de la abundancia de pares vecinos porcentual en función de κ a temperatura ambiente (en escala logarítmica) para los tamaños de; N_1 (a), N_5 (b), N_7 (c) y N_{11} (d).

Por otro lado, la abundancia de índices de pares vecinos, A_{ijml} , nos ayudará a cuantificar los tipos de estructuras locales en los NHs de Cu a temperatura ambiente (como se observa en la figura 5.4). En estas gráficas observamos ligeras variaciones de los índices A_{ijml} con respecto a la

velocidad de enfriamiento para algunos tamaños. Estas ligeras variaciones de A_{ijml} corresponden a los cambios estructurales desde NHs deformados hasta *clusters* semi-esféricos y formas intermedias, mostradas en la figura 5.2. En la figura 5.4 (a) se muestra la mayor abundancia de índices de pares vecinos para NHs de Cu₂₀₀, donde se observa una coexistencia de tres facetas estructurales, como son los índices 1551-ih, 1431-fcc con defectos y 1541-ih con defectos. Sin embargo, a medida que disminuye la velocidad de enfriamiento estas facetas compiten por una mayor representatividad en todo el sistema. De manera similar ocurre para los tamaños de 840 átomos puesto que también existe una coexistencia de tres facetas estructurales, como son los índices 1541-ih con defectos, 1431-fcc con defectos y 1551-ih. Dichos índices tienen un mayor porcentaje a velocidades bajas de enfriamiento (véase la figura 5.4 (b)), debido al enfriamiento lento (generado a velocidades bajas) que permite acceder a un reordenamiento atómico en todo el sistema además de un tiempo considerable para la difusión de átomos en el interior del hilo. Por otro lado, el efecto del enfriamiento sobre las estructuras, con una creciente representatividad cristalina fcc, es notorio para tamaños mayores a 1000 átomos (véase la figura 5.4 (c)-(d)). Puesto que al disminuir la velocidad de enfriamiento el porcentaje del índice 1421-fcc crece a medida que el índice 1551-ih decrece, y otros índices como 1541 y 1431 tratan de mantenerse con un gran porcentaje para todo valor de κ . Además, estos NHs de Cu presentan un carácter fcc en la estructura interna del hilo, el cual es manifestado en los índices 1421 y 1431 a velocidades menores a 1.2 K/ps. Al contrario, el interior del hilo posee un carácter icosaédrico a velocidades mayores a 5 K/ps, el cual es manifestado en los índices 1551 y 1541.

Ahora, la influencia de la velocidad de enfriamiento será observada durante el descenso de temperatura. En la figura 5.5 se observa que la energía total promedio por átomo disminuye de distinta manera respecto a la temperatura, debido a los distintos valores de κ en el proceso de solidificación. Las curvas caloríficas, $E(T)$, para los NHs de Cu₂₀₀ presentan inflexiones; es decir, las curvas $E(T)$ disminuyen alrededor de ~ 700 K (véase la figura 5.5 (a)), la cual indica cambios morfológicos inmediatos desde las estructuras y deformadas en estado líquido a *clusters* semi-esféricos (véase las configuraciones atómicas correspondientes a este sistema en la figura 5.2). Posteriormente, las energías descienden linealmente con la temperatura hasta los 300 K. Para los NHs de 840 átomos, la curva $E(T)$ se comporta de manera similar a velocidades bajas ($\kappa \leq 0,8$ K/ps), puesto que las energías correspondientes descienden comenzando el descenso de temperatura entre 700 a 650 K (véase la figura 5.5 (b)). Esto debido al cambio morfológico del hilo líquido a *clusters* alargados (véase las configuraciones atómicas correspondientes a este sistema en la figura 5.2), que además conduce a un ordenamiento interno en la estructura del sistema. Luego la energía sigue disminuyendo linealmente con la temperatura hasta los 300 K. Este comportamiento es parecido a las curvas caloríficas correspondientes a velocidades intermedias (por ejemplo 2.4 y 1.2 K/ps). Para sistemas mayores a 1000 átomos ($N \geq N_6$) el comportamiento de las curvas caloríficas posee variaciones algo distintas a las anteriores, puesto que a velocidades intermedias (2.4 y 1.2 K/ps) la energía desciende de forma lineal (véase la figura 5.5 (c)-(d)), donde los ligeros cambios corresponden a un ordenamiento atómico mas no morfológico. Para velocidades lentas ($\kappa < 1,2$ K/ps), la curva $E(T)$ presenta una caída discontinua a una temperatura de transición estructural (alrededor de 820 a 900 K para sistemas de 1880 átomos y alrededor de 840 a 920 K para sistemas de 5880 átomos). Posteriormente, la energía

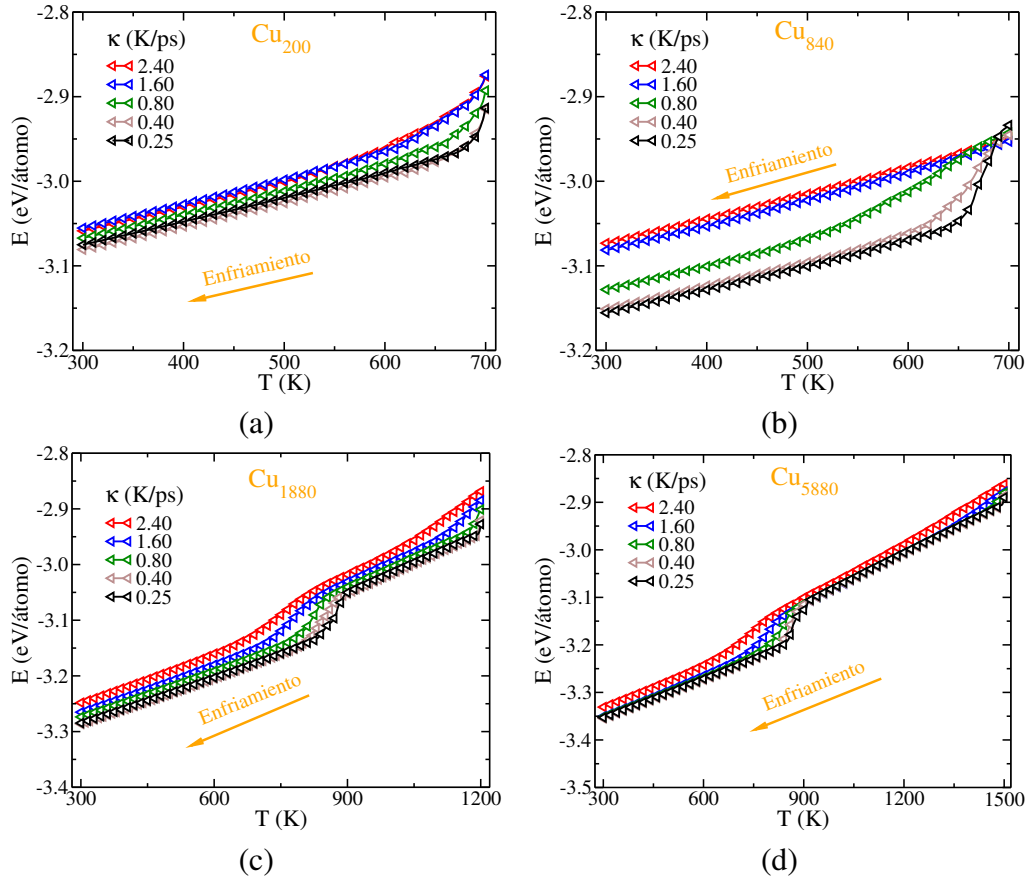


Figura 5.5: Curvas caloríficas de NHs de Cu para tamaños de; N_1 (a), N_5 (b), N_7 (c) y N_{11} (d), correspondientes al enfriamiento intermedio y lento.

disminuye, de nuevo, linealmente hasta la temperatura ambiente (véase la figura 5.5 (c)-(d)). Es bien sabido que este cambio discontinuo en la energía promedio es producido exactamente a la temperatura de transición de fase amorfa-cristalina, la cual es definida como una transición de fase de primer orden [Miao 05]. Esto es causado por el ordenamiento atómico en el sistema; es decir, pasa de una estructura tipo vidrio a una estructura tipo cristalina fcc correspondiente a *clusters* esféricos de cobre [Zhou 06, Liu 07]. Vale mencionar que estos comportamientos, en la energía, son el producto del proceso de nucleación que se activa a estas velocidades lentas. También indicamos que al inicio del enfriamiento hubo cambios morfológicos inmediatos de NHs líquidos a *cluster* esféricos, que posteriormente se cristalizan a ciertas temperaturas de transición estructural (temperatura de cristalización). Similarmente, como se comentó para los NHs de Ag, estas temperaturas de cristalización de los NHs de Cu son menores al punto de solidificación o punto de fusión de un sólido macroscópico de Cu ($T_f = 1356K$ [Zhou 06]), debido a que el sistema es sometido a un enfriamiento lento determinado a su vez por κ bajas [Zhou 05]. Finalmente, en las figuras 5.5 (c) y (d) se observa que cuanto menor es la velocidad de enfriamiento mayor es la temperatura de cristalización.

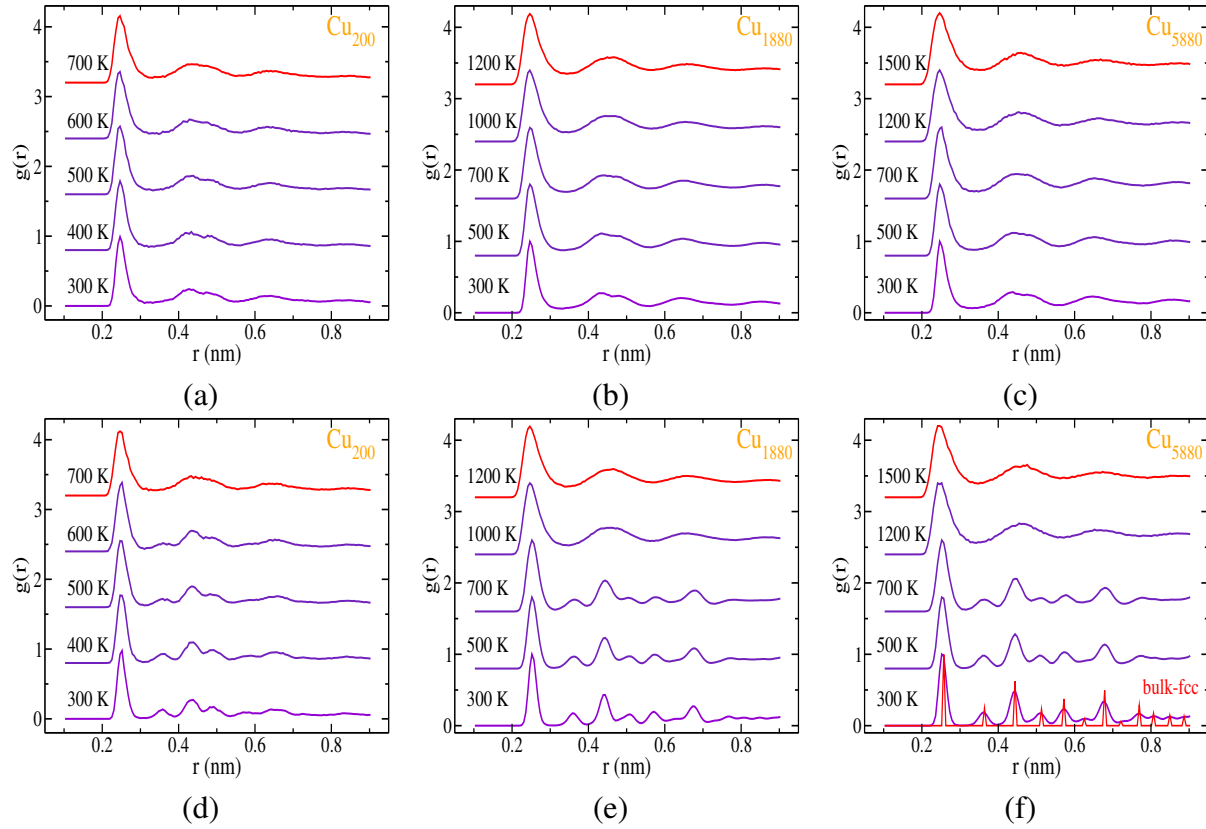


Figura 5.6: Variaciones de la FCP para diferentes temperaturas durante el proceso de enfriamiento a velocidades extremas de κ_1 ((a)-(c)) y κ_{16} ((d)-(f)). Para tamaños de N_1 ((a) y (d)), N_7 ((b) y (e)) y N_{11} ((c) y (f)).

La información adicional a las curvas caloríficas las obtenemos de las FCP conforme disminuye la temperatura (véase la figura 5.6). Estas curvas $g(r)$ muestran un ordenamiento estructural durante el descenso de la temperatura, para las velocidades de enfriamiento extremas de $\kappa_1 = 25K/ps$ (véase la figura 5.6 (a)-(c)) y de $\kappa_{16} = 0,25K/ps$ (véase la figura 5.6 (d)-(f)). Las curvas $g(r)$ superiores (color rojo) corresponden a las estructuras atómicas de fase líquida a 700, 1200 y 1500 K de los sistemas de 200, 1880 y 5880 átomos, respectivamente. Para las velocidades de enfriamiento altas (por ejemplo κ_1), podemos observar que las curvas $g(r)$ de los NHs de Cu presentan estructuras amorfas bien definidas que varían ligeramente cuando la temperatura desciende hasta los 300 K, debido por supuesto al enfriamiento rápido. El cual (como se explicó para las FCP de la figura 5.3 y se observó en las configuraciones atómicas de la figura 5.2) permite mantener algunas características del NH en estado líquido sin dar opción a un ordenamiento estructural en el sistema a 300 K. Vale aclarar que para κ_1 el segundo pico de la curva $g(r)$ sufre una ligera separación o división, el cual proporciona información de una estructura emergente (véase la figura 5.6 (a)-(c) a 500 y 300 K), que coexiste con otras facetas en el interior del hilo [Chen 04]. Esta estructura emergente, a temperaturas superiores de 300 K, no necesariamente es del tipo icosaédrica o fcc (como se muestra al final del enfriamiento en las

FCP de la figura 5.3). Sin embargo, para las velocidades de enfriamiento bajas (por ejemplo κ_{16}), las curvas $g(r)$ exhiben picos característicos de estructuras cristalinas a la temperatura de ~ 700 K en los sistemas de 1880 y 5880 átomos (véase la figura 5.6 (e) y (f)). En las curvas $E(T)$ se observó que por encima de esta temperatura ocurría el salto en la energía (véase la figura 5.5 (c)-(d)). Este comportamiento de $g(r)$ indica la formación de orden cristalino en los NHs de Cu₁₈₈₀ y Cu₅₈₈₀, pues para temperaturas de 700, 500 y 300 K, aparece un pico pequeño entre los dos primeros picos de la curva $g(r)$ correspondiente a un tipo de orden a largo alcance [Chen 04]. Este orden cristalino se debe a una transición estructural de amorfo a cristal tipo fcc, comparada con su correspondiente fase macroscópica de la figura 5.6 (f) (línea roja a 300 K). Por otro lado, las curvas $g(r)$, de los sistemas pequeños menor a 1000 átomos (por ejemplo, véase la figura 5.6 (d)), poseen algunos picos característicos del tipo fcc pero a mediano alcance debido a que en estos sistemas existe fases estructurales más estables como es la icosaédrica. Rasgos similares a sistemas pequeños se observaron en NPs de Cu y Ag [Medrano 12].

Con el fin de observar los porcentajes de los grupos de estructuras locales, analizaremos las variaciones de A_{ijml} para las velocidades de 25, 2.4 y 0.25 K/ps en sistemas de 200, 1880 y 5880 átomos (véase la figura 5.7). Vale mencionar que la presencia de los índices como 1421-fcc, 1422-hcp, y 1551-ih representan transiciones estructurales en sistemas como NHs [Zhou 06] y *clusters* o NPs [Qi 01, Chen 04, Liu 07]. Para el caso de velocidades altas, por ejemplo $\kappa_1 = 25$ K/ps (véase la figura 5.7 (a)-(c)), las curvas $A_{ijml}(\%)$ muestran el comportamiento de los índices 1551, 1422 y 1421, indicando en menor medida la presencia y la coexistencia de estructuras. Además, el índice 1551 muestra un carácter icosaédrico de corto alcance y que aumentan ligeramente conforme se disminuye la temperatura, manteniendo algunos rasgos del hilo en estado líquido. Para los tres tamaños, a la velocidad de κ_1 , el índice de mayor porcentaje es el 1551 con un 30 %, aproximadamente, este tipo de estructura local presente en los NHs indica el grado de medida de una estructura interna icosaédrica con algún tipo de simetría de orden cinco [Chen 04]. Como se mencionó líneas arriba, para κ_1 , la división del segundo pico en las curvas $g(r)$ es debido a la presencia de otros tipos de estructuras como 1551-ih, 1541 (ih con defectos) y 1431 (fcc con defectos) existentes en los NHs de Cu. Para velocidades intermedias, por ejemplo $\kappa_{10} = 2.4$ K/ps (véase la figura 5.7 (d)-(f)), los pares vecinos 1421 y 1551 aumentan y disminuyen gradualmente a cierta temperatura de ~ 750 K donde ocurre la transición de fase (véase la figura 5.7 (e) y (f)). Es decir, cuando el hilo se va solidificando, el sistema muestra cierto ordenamiento estructural en el interior. Existe similitud entre NHs y NPs de Cu/Ag puesto que el par vecino 1551 mantiene el mayor porcentaje en estos sistemas al disminuir la temperatura y esto es de esperarse debido a que *clusters* pequeños poseen una simetría icosaédrica [Medrano 12]. Si seguimos disminuyendo la velocidad de enfriamiento, por ejemplo hasta $\kappa_{16} = 0.25$ K/ps (véase la figura 5.7 (g)-(i)), observamos que los sistemas de 1880 y 5880 átomos van adquiriendo mayor identidad en su estructura conforme se solidifica el hilo hasta 300 K. Es decir, el índice 1421 toma lugar en el interior de los NHs con un 30 % en Cu₁₈₈₀ y Cu₅₈₈₀, aproximadamente (véase la figura 5.7 (h) e (i)). Además, el índice 1551 decrece (similar a la velocidad intermedia de 2.4 K/ps) justamente a la temperatura de transición estructural. El incremento repentino del índice 1421 es a la temperatura de ~ 900 K, comparado con el salto abrupto en la energía (véase la figura 5.5 (c) y (d)), y que explica la transición cristalina fcc. Al contrario, los sistemas menores

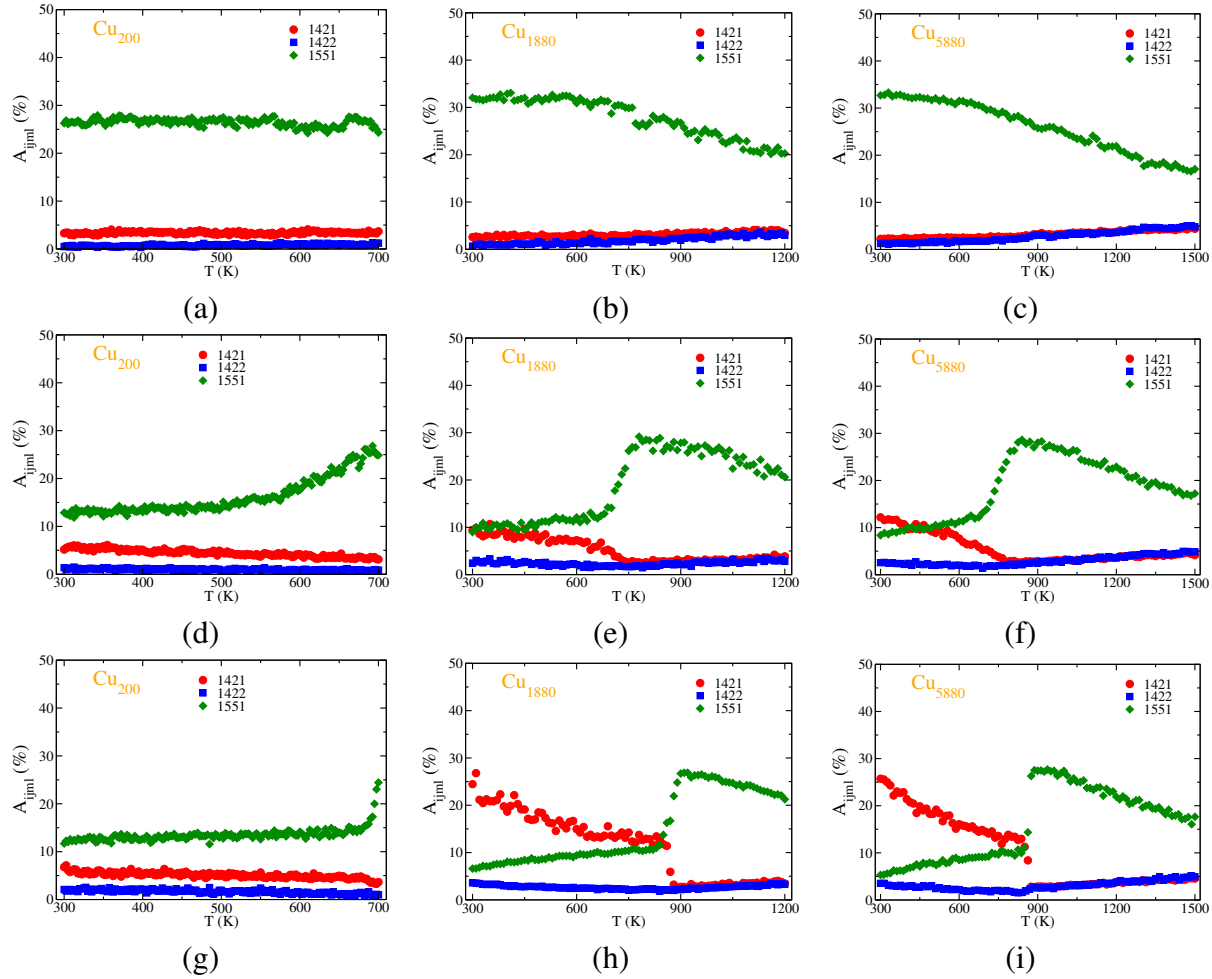


Figura 5.7: Variaciones de la abundancia de pares vecinos porcentual en función de la temperatura en NHs de Cu, para los tamaños de N_1 (primera columna desde la parte izquierda), N_7 (segunda columna), y N_{11} (tercera columna), y para velocidades de 25 K/ps ((a)-(c)), 2.4 K/ps ((d)-(f)) y 0.25 K/ps ((g)-(i)).

a 1000 átomos (como los NHs de Cu_{200}) siguen teniendo una estructura icosaédrica a las velocidades de κ_{10} y κ_{16} .

5.2.2. Propiedades electrónicas

Los resultados de la estructura atómica muestran que la velocidad de enfriamiento afecta notoriamente las propiedades estructuras de los NHs de Cu de tamaños entre 200 y 5880 átomos. Por consiguiente, es de esperarse que sean afectadas sutilmente las propiedades electrónicas como se observó para los NHs de Ag. Antes de discutir los resultados, mencionaremos que para realizar los cálculos y obtener algunas cantidades físicas de las propiedades electrónicas, hemos

Cuadro 5.2: Distancia promedio a los primeros vecinos (r_c) en NHs de Cu (cuya barra de error se encuentra alrededor de $1 \times 10^{-3}nm$) para las velocidades de 25, 3.0, 2.4, 1.2 y 0.25 K/ps .

N	$r_c(nm)$				
	κ_1	κ_8	κ_{10}	κ_{13}	κ_{16}
N_1	0.275	0.275	0.276	0.277	0.277
N_2	0.278	0.277	0.277	0.276	0.277
N_3	0.276	0.277	0.276	0.277	0.277
N_4	0.276	0.277	0.277	0.277	0.278
N_5	0.279	0.277	0.277	0.278	0.278
N_6	0.278	0.279	0.280	0.279	0.280
N_7	0.279	0.280	0.280	0.280	0.280
N_8	0.281	0.281	0.281	0.280	0.281
N_9	0.281	0.280	0.282	0.281	0.281
N_{10}	0.282	0.281	0.282	0.281	0.280
N_{11}	0.283	0.283	0.282	0.281	0.281

considerado algunos parámetros y que sus valores correspondientes se observan en los cuadros 4.3 y 5.2².

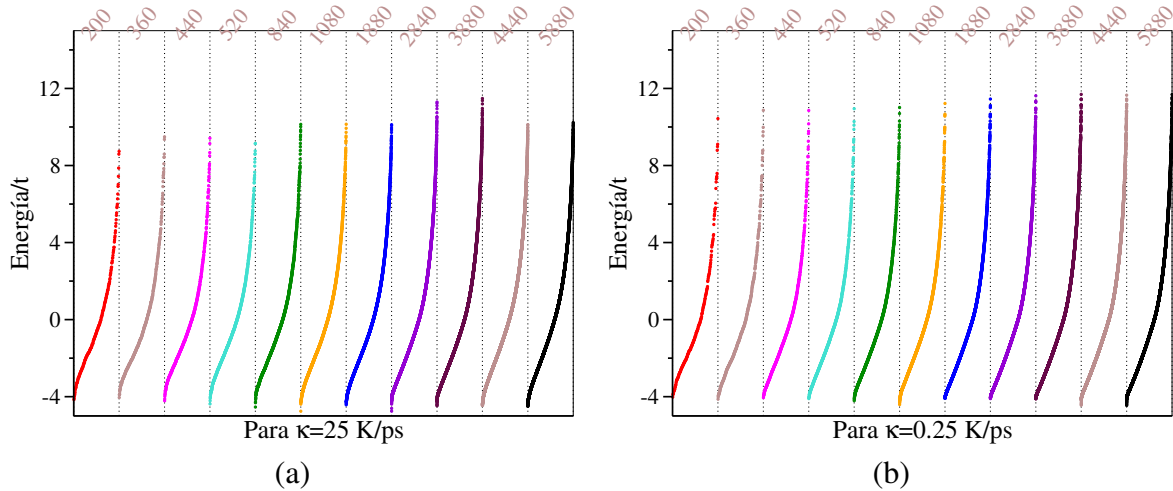


Figura 5.8: Energías permitidas promedio de los NHs de Cu a 300 K , con tamaños desde N_1 hasta N_{11} luego de ser enfriadas a las velocidades de; κ_1 (a) y κ_{16} (b).

La influencia inmediata de la velocidad de enfriamiento se observa en las energías permitidas de los NHs de Cu, como se muestra en la figura 5.8. Esta influencia ocasiona variaciones

²La distancia a los primeros vecinos, r_c , puede obtenerse observando el pico mayor de la FCP en la figura 5.3, por ejemplo $r_c = 0,257nm$ para el Cu.

sutiles en las energías permitidas independiente del tamaño del NH, puesto que se observa una reorganización de las energías a velocidades lentas (como a $\kappa_{16} = 0,25K/ps$). A esta velocidad el sistema es más accesible a energías mayores a $10t$. Es decir que las velocidades lentas (por ejemplo κ_{16}) amplían el intervalo de energías permitidas a diferencia de las velocidades altas (por ejemplo κ_1), observando similitud a los NHs de Ag (véase el capítulo anterior). A temperatura ambiente, el intervalo de energías es de -4 a $10t$ para κ_1 (véase la figura 5.8 (a)) y, como se dijo, el intervalo se amplía de -4 a $11t$ para κ_{16} (véase la figura 5.8 (b)). Vale mencionar que este comportamiento es notado a velocidades extremas debido a que a las demás velocidades es prácticamente imposible observar a simple vista cambios significativos.

Además, la densidad de estados electrónicos promedio es afectada ligeramente por el enfriamiento. En las figuras 5.9 (a), (c) y (e) se observa picos anchos de la EDOS a medida que disminuimos la velocidad de enfriamiento, los cuales evolucionan aproximandose al perfil del *bulk*-fcc. Dicho perfil, el cual presenta un pico principal en $-4t$ aproximadamente (véase la curva de color roja en la figura 5.9 (e)). Según los resultados estructurales, deberíamos distinguir fácilmente los tres casos provenientes de las velocidades de enfriamiento rápidas, intermedias y lentas, sin embargo la variación de la EDOS muestra un ligero cambio respecto a κ y un cambio considerable respecto al tamaño de los NHs de Cu (con diámetros desde 0.4 hasta 2.5 nm). Para NHs de Cu_{200} (véase la figura 5.9 (a)), la EDOS posee picos pronunciados y discretos, distintos a una curva suave de la EDOS para NHs de Cu_{5880} (véase la figura 5.9 (e)), debido a que son tamaños muy distintos y conforme se incrementa el tamaño, por ejemplo para NHs de Cu_{1880} (véase la figura 5.9 (c)), la curva $\eta(\varepsilon)$ con picos discretos se solapan para formar la banda electrónica continua (véase la figura 5.9 (e)) [Mansikka-aho 93, Wang 01a]. Pero aún manteniendo cierto comportamiento discreto entre las energías de 2 a $12t$ para velocidades de 2.4 hasta 0.25 K/ps (véase la figura 5.9 (c)). Estos cambios al ser una característica típica de NHs de Cu menores a 1000 átomos, se observa también en sistemas mayores a este. Por ejemplo, en las figuras 5.9 (c) y (e), las colas de las curvas $\eta(\varepsilon)$ (entre valores de energía de 4 y $12t$) preservan aún cierta característica de los sistemas discretos, para velocidades bajas. Para las velocidades en el intervalo de $25K/ps \geq \kappa \geq 5K/ps$, la EDOS no cambia considerablemente para los sistemas Cu_{200} , Cu_{1880} y Cu_{5880} (desde NHs delgados hasta NHs gruesos), puesto que estas velocidades mantienen el desorden no solamente estructural sino más bien electrónico en el sistema. No obstante, todas las gráficas muestran un pico principal y característico a $-2.0t$, que conforme disminuimos la velocidad de enfriamiento, es más pronunciado y se desplaza a la posición del *bulk*-fcc (curva roja en la figura 5.9 (e)). Para velocidades de $2,4K/ps \geq \kappa \geq 0,25K/ps$, el perfil $\eta(\varepsilon)$ tiende a poseer una mayor aproximación al perfil del *bulk*-fcc a medida que disminuye la velocidad de enfriamiento hasta 0.25 K/ps . Este comportamiento se observa de mejor manera para NHs de Cu_{5880} (véase la figura 5.9 (e)), pues es de esperarse que cuando disminuimos la velocidad de enfriamiento los NHs con estructura cristalina fcc comienzan a predominar en toda el sistema. Existen comportamientos similares de la EDOS respecto a velocidades de enfriamiento extremas, como en NPs mono-metálicas de Cu [Medrano 12], donde la mayor contribución a esta cantidad física es debido a los átomos del interior a diferencia de los átomos superficiales.

La otra cantidad física afectada debido al enfriamiento se observa en las variaciones de la

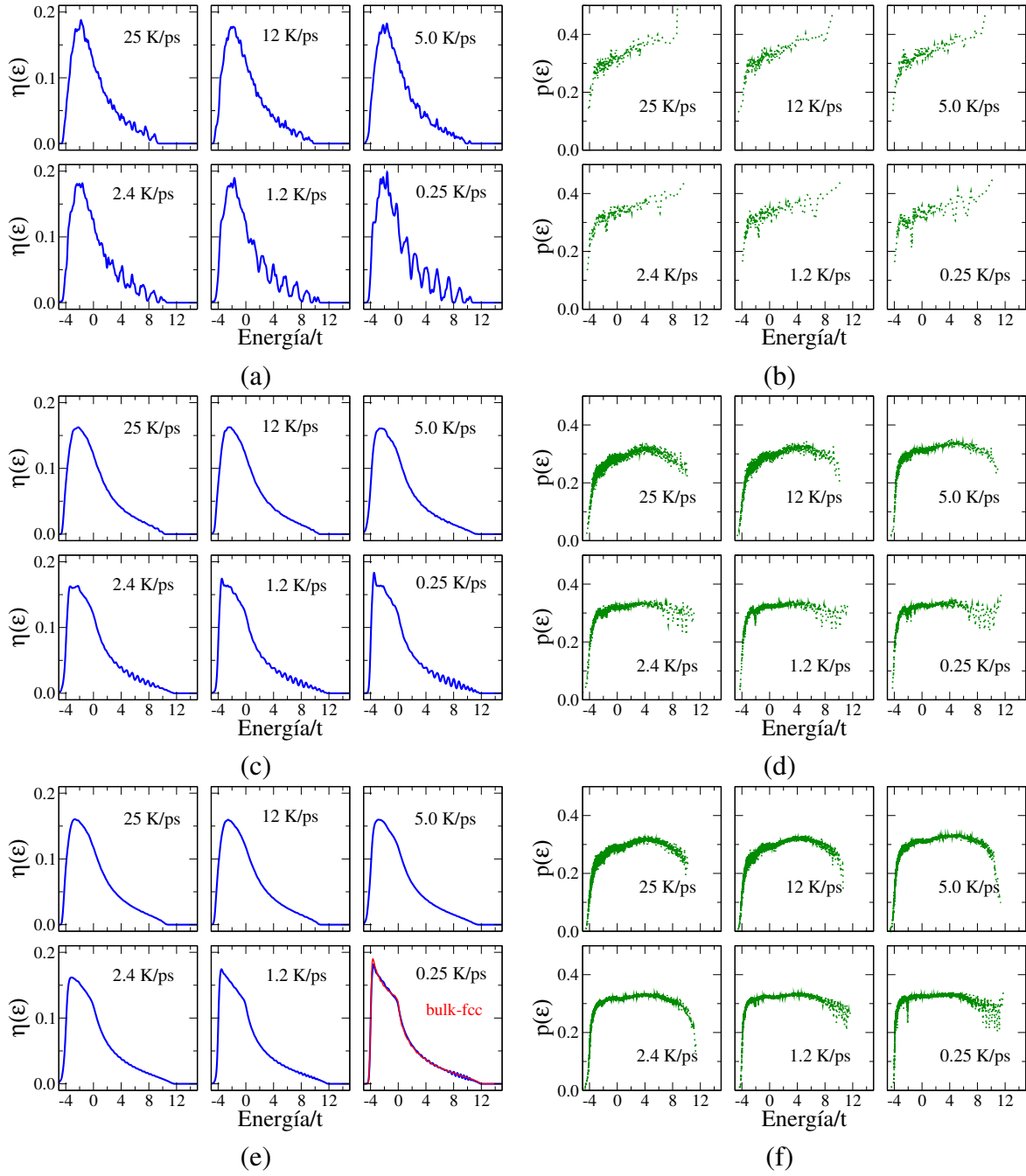


Figura 5.9: Variación de la EDOS y de las razones de participación para diferentes velocidades en NHs de Cu de tamaños N_1 ((a)-(b)), N_7 ((c)-(d)) y N_{11} ((e)-(f)).

razón de participación (véase la figura 5.9 (b), (d) y (f)), la cual expresa el carácter localizado ($p(\varepsilon) \rightarrow 0$) o extendido ($p(\varepsilon) \rightarrow 1$) de los estados electrónicos accesibles. Esta cantidad varía ligeramente respecto a las velocidades de enfriamiento manteniendo un comportamiento entre estados localizados (en los extremos de $p(\varepsilon)$) y extendidos (en el centro de $p(\varepsilon)$). De forma si-

milar a las EDOS, donde las colas del perfil $\eta(\varepsilon)$ corresponden a los extremos de las energías y el centro corresponde a la banda electrónica típica de cada NH enfriado a valores distintos de κ . Además, observando la figura 5.9 (d) y (f), se tiene estados localizados ($p(\varepsilon)$ es casi nula) para valores de energía alrededor de $-4t$ para todas las velocidades de enfriamiento menores a $1.2 K/ps$ y este valor de $p(\varepsilon)$ es preciso conforme se aumenta el tamaño del sistema. Sin embargo, para NHs pequeños como de 200 átomos (véase la figura 5.9 (b)) no se observa estados localizados del todo en estos sistemas discretos, más por el contrario $p(\varepsilon)$ varía mostrando un comportamiento complejo en todo el intervalo de energía. Por otro lado, a medida que los valores de energía aumentan, las funciones de ondas electrónicas comienzan a extenderse o delocalizarse en el sistema, manteniendo casi constante la razón de participación (en NHs de Cu_{1880} entre -2 y $6t$, y en NHs de Cu_{5880} entre -3 y $8t$, para $\kappa \leq 2,4 K/ps$), como se visualiza en la figura 5.9 (d) y (f). Lo comentado anteriormente se observa de mejor manera en tamaños grandes (mayores a 1000 átomos). Además, comportamientos similares respecto a la existencia de estados localizados y extendidos en una misma estructura han sido observados en NPs de Cu [Medrano 12].

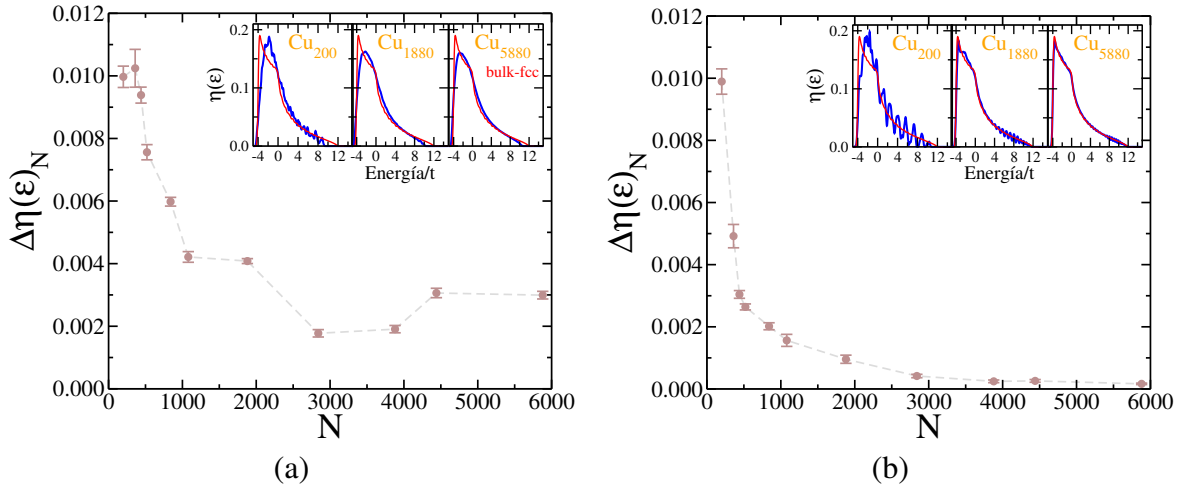


Figura 5.10: Desviación cuadráticas de la EDOS respecto al tamaño de los NHs de Cu para velocidades extremas de $25 K/ps$ (a) y $0.25 K/ps$ (b).

Ahora, para comparar las EDOS de los NHs de Cu con el *bulk-fcc*, analizaremos la desviación de la EDOS ($\Delta\eta(\varepsilon)_N$). En la figura 5.10 podemos observar que esta cantidad disminuye a medida que aumenta el tamaño. Las gráficas muestran que los comportamientos son algo distintos para las velocidades de enfriamiento extremas, por ejemplo, a la velocidad de $\kappa_1 = 25 K/ps$ (véase la figura 5.10 (a)) la desviación de la EDOS no disminuye como ocurre con los NHs de Ag debido fundamentalmente a que los NHs de Cu a esta velocidad poseen una estructura amorfa en todo el sistema. Dicha estructura es la coexistencia de fases de mayor porcentaje como la icosaédrica y la fcc con defectos. Sin embargo, a velocidades bajas, por ejemplo a $\kappa_{16} = 0,25 K/ps$ (véase la figura 5.10 (b)), esta diferencia de la EDOS entre los NHs y el *bulk-fcc* simplemente disminuye de manera distinta al caso anterior puesto que la coexistencia de estructuras locales se reduce ligeramente a solo un tipo estructural fcc. Para los NHs mayores a 2000 átomos (diáme-

tros mayores a 1.5 nm) la desviación es cercana a cero [Medrano 12], en el cual ya no es posible apreciar diferencias entre la EDOS de los NHs y del *bulk*-fcc (véase la figura 5.10 (b)). Vale indicar que la existencia de la desviación de la EDOS, a velocidades de enfriamiento lentas es debido a los átomos superficiales y a los NHs delgados con niveles de energía discretos.

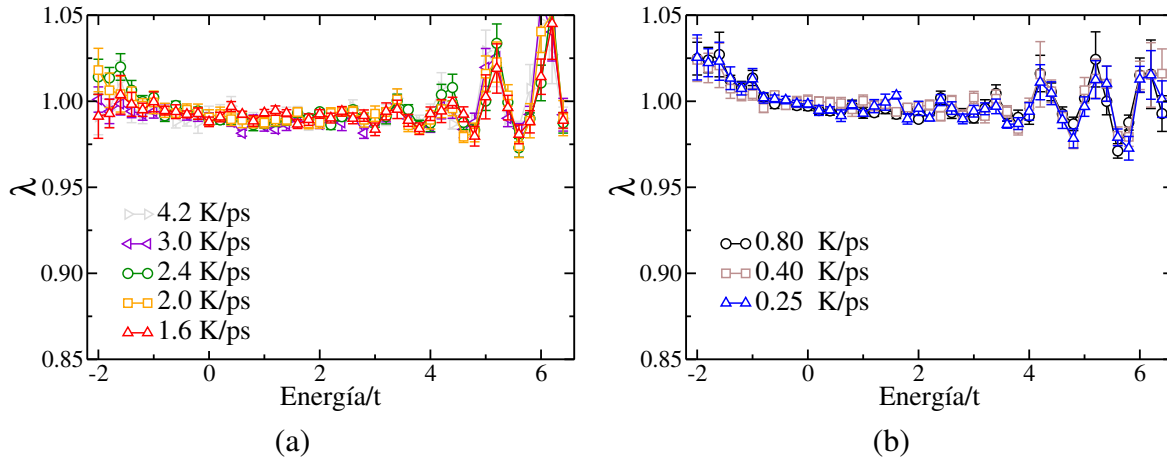


Figura 5.11: Parámetro de escalamiento, λ , de NHs de Cu, respecto a las energías permitidas después de ser enfriadas con velocidades de; $\kappa_5, \kappa_8, \kappa_{10}, \kappa_{11}, \kappa_{12}$ (a) y κ_{14-16} (b) a temperatura ambiente.

Ahora, observaremos el estado localizado o extendido de las funciones de onda electrónicas en NHs de Cu mediante el parámetro λ . Desde los valores de $p(\varepsilon)$ observado en la figura 5.9 (d) y (f), podemos obtener el intervalo de energías $[-2.0t, 6.5t]$ para estudiar el parámetro λ , donde la $p(\varepsilon)$ se mantiene ligeramente constante para NHs mayores a 1000 átomos. Además, como hemos mencionado que $p(\varepsilon)$ se mantiene constante a velocidades bajas ($\kappa < 1,2K/ps$), es de esperarse que λ también se mantenga en dicho intervalo de energía. Esta característica indica un comportamiento extendido de las funciones de onda electrónicas (véase la figura 5.11 (b)) y permitiendo la conducción eléctrica al igual que las NPs de Cu [Medrano 12] y el cobre macroscópico. Sin embargo, ello no solo ocurre a velocidades de enfriamiento bajas sino que también a intermedias entre 4.2 y 1.6 K/ps (véase la figura 5.11 (a)). El intervalo de energías permitidas que mantienen con poca variación a λ y que presentan comportamientos extendidos similares a $\lambda \rightarrow 1$, independiente de la velocidad de enfriamiento y del tamaño, corresponden a un intervalo de energías mucho más pequeño de $[-1.5t, 4.0t]$ (véase la figura 5.11). Como se ha podido observar las mayores variaciones de λ ocurren en los extremos de $[-2.0t, 6.5t]$ tanto en los NHs de Cu como en los NHs de Ag [Medrano 12].

Por otro lado, las distribuciones $P(s)$ para diferentes velocidades de enfriamiento muestran que para NHs de Cu pequeños (menores a 1000 átomos) la variación del histograma de $P(s)$ es mucho más notoria que para NHs grandes cercanos a 2000 átomos (véase la figura 5.12). Sin embargo, a través de las estructuras atómicas de los NHs de Cu generados con velocidades de enfriamiento altas ($\kappa \geq 5K/ps$) y bajas ($\kappa < 1,2K/ps$), observamos que no existen distribuciones

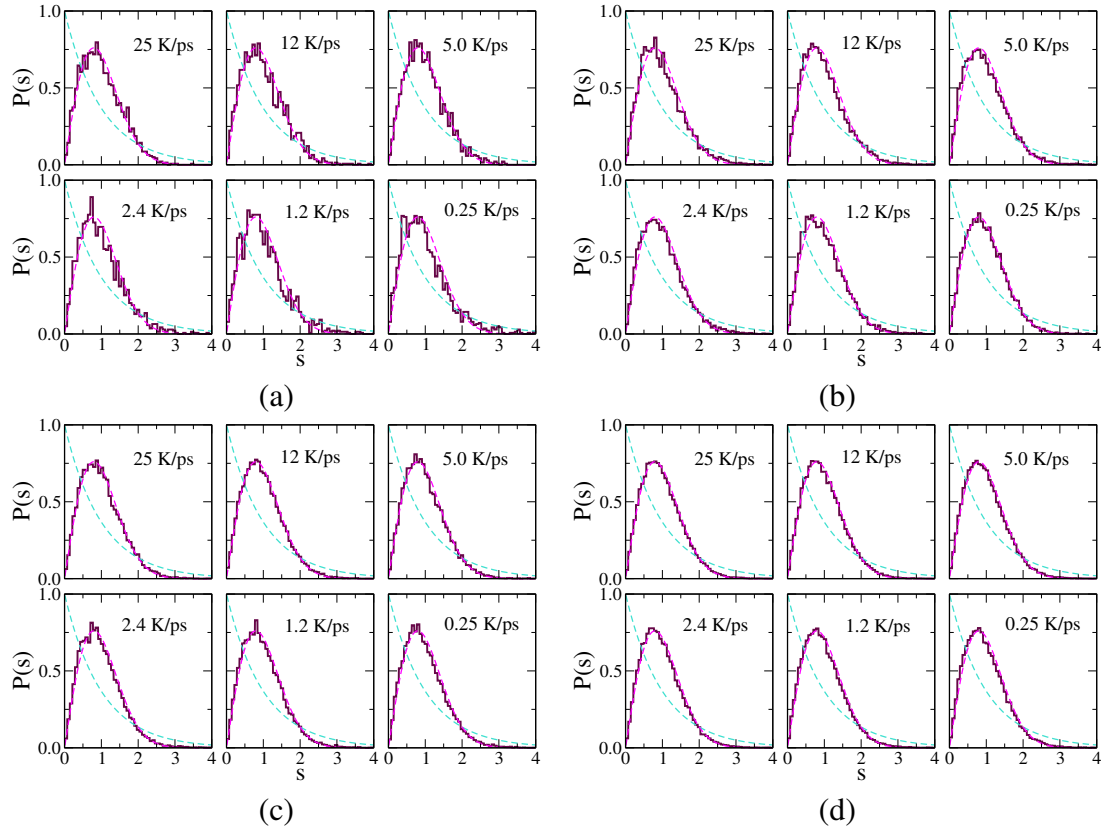


Figura 5.12: Variación de la separación de niveles electrónicos más cercanos, $P(s)$, de NHs de Cu, respecto a κ (histogramas de color marrón) para tamaños de N_1 (a), N_5 (b), N_7 (c) y N_{11} (d). Además se muestra las distribuciones de Wigner (líneas cortadas de color magenta) y Poisson (líneas cortadas de color turquesa).

tipo Poisson, puesto que solo se observa, en todos los casos, una distribución Wigner presente en los materiales metálicos fcc [Mansikka-aho 93, Medrano 12], con orden estructural y electrónico en el sistema. Este comportamiento, similar para todas las velocidades de enfriamiento, puede deberse al Hamiltoniano electrónico utilizado [Medrano 12], debido a que la aproximación a primeros vecinos encuentra sistemas débilmente desordenados en las estructuras amorfas de los NHs. Vale mencionar que se reportaron distribuciones tipo Poisson en diversas NPs de cobre mediante el desorden químico en los niveles electrónicos [Medrano 09, Medrano 12].

Prosiguiendo con la estadística de niveles electrónicos, ahora analizamos el parámetro β respecto a κ (véase la figura 5.13). Este parámetro es útil para observar comportamientos metálicos y aislantes presentes en los diferentes NHs de Cu. En la figura 5.13 (a) se observa que $\beta(\kappa)$ (para sistemas menores a 1000 átomos) se encuentra en el rango de 0.7 a 1.0, donde se considera que pertenecen a distribuciones tipo Wigner [Medrano 12], con un comportamiento metálico en todo el sistema, pero cuyo cálculo es impreciso a diferencia de los valores de β en la figura 5.13 (b). También se puede decir que estas altas variaciones son debido a las distribuciones de las

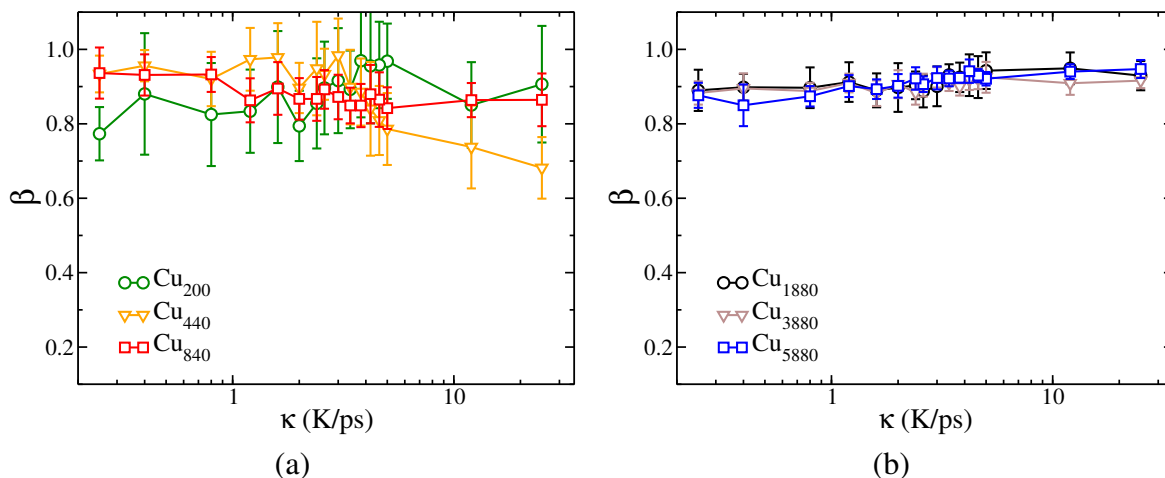


Figura 5.13: Variaciones del parámetro de Brody, β , en NHs de Cu respecto a κ (en escala logarítmica) a temperatura ambiente para tamaños pequeños (a) y grandes (b).

energías permitidas aleatorias provenientes del desorden estructural o icosaédrico generado por el enfriamiento en sistemas pequeños. Sin embargo, este margen en los resultados se reduce para sistemas mayores a 1000 átomos, por ejemplo en la figura 5.13 (b) el comportamiento de $\beta(\kappa)$ se mantiene con un valor cercano a 0.9 ($0.85 < \beta < 0.95$), en el cual los sistemas Cu_{1880} , Cu_{3880} y Cu_{5880} , de manera parecida a los anteriores, presentan un comportamiento metálico prácticamente independiente de κ y similar a las NPs de cobre [Medrano 09, Medrano 12].

5.3. Conclusiones del capítulo

Los resultados de las estructuras atómicas y electrónicas de NHs de Cu más relevantes mostrados y discutidos líneas arriba serán expuestos resumidamente a continuación:

- ☞ La formación de NHs de Cu varían respecto a la velocidad de enfriamiento cuyas morfologías van desde formas cilíndricas hasta formas esféricas además de formas intermedias. Los resultados son debido al enfriamiento rápido, suave y lento que corresponden a una difusión atómica súbita, ligera o adecuada para los NHs de Cu. Vale mencionar que los NHs de Cu_{840} (algo similar al de Ag_{840}) poseen un comportamiento morfológico casi rígido en su estructura atómica excepto para velocidades de enfriamiento bajas ($\kappa \leq 0.8 \text{ K/ps}$), debido a su dependencia sobre sus condiciones geométricas (diámetro y longitud). Por otro lado, los NHs de Cu a velocidades altas ($25 \geq \kappa \geq 5 \text{ K/ps}$) poseen una estructura amorfa, sin embargo los NHs con una estructura cristalina tipo fcc predominan ligeramente a velocidades bajas ($\kappa < 1.2 \text{ K/ps}$). Además, a velocidades intermedias ($4.6 \geq \kappa \geq 1.2 \text{ K/ps}$) obtenemos estructuras con una coexistencia de fases estructurales (ih y fcc). Lo contrario ocurre para NHs pequeños (menores a 1000 átomos) donde, independientemente de κ , el comportamiento estructural icosaédrico con índice 1551 predomina en todo el sistema,

algo similar ocurre en los NHs de Ag del mismo tamaño.

- ☞ La estructura electrónica de NHs de Cu varía sutilmente respecto a la velocidad de enfriamiento. Los perfiles de las EDOS muestran que cuando el sistema posee estructura cristalina fcc, a velocidades bajas, los niveles electrónicos de NHs de Cu se comportan similarmente a su contraparte macroscópica, esto ocurre de mejor manera para sistemas mayores a 1000 átomos. Además, la razón de participación y el parámetro λ indicaron un carácter extendido de los estados en todo el sistema, con un comportamiento adecuado para $\kappa < 1,2K/ps$ en NHs mayores a 1000 átomos. Por otro lado, las distribuciones de los niveles electrónicos más cercanos y el parámetro β mostraron un comportamiento típicamente metálico con una distribución tipo Wigner independientemente de la velocidad de enfriamiento, la mayor variación en el histograma $P(s)$ se observó para sistema menores a 1000 átomos.

Capítulo 6

Conclusiones y perspectivas

En el presente trabajo de tesis se han mostrado resultados sobre la estructura atómica, propiedades estructurales y electrónicas de nano-hilos mono-metálicos de plata y cobre bajo la influencia de la velocidad de enfriamiento y en un rango de tamaños que varía de 200 a 5880 átomos. A continuación se mencionarán las conclusiones de este trabajo y se indicarán algunas perspectivas de temas que serían interesantes desarrollarlos a futuro.

6.1. Conclusiones

El estudio realizado en la formación de NHs de Ag y Cu bajo la influencia de κ ($\kappa \in [25, 0.25] \text{ K/ps}$) mediante los potenciales de interacción tipo *tigh-binding* y *EAM* respectivamente, condujo a la transformación y obtención de estructuras que varían desde NHs hasta *clusters* (semi-esféricos en algunos casos y en otros esféricos), además de formas intermedias, solidificadas a 300 K. Así, a velocidades altas ($[25, 5] \text{ K/ps}$, aproximadamente) se generan NHs morfológicamente similares a las fases líquidas. Para velocidades intermedias ($[4.6, 1.2] \text{ K/ps}$, aproximadamente) se generan formas intermedias y, finalmente, a velocidad bajas ($[0.8, 0.25] \text{ K/ps}$, aproximadamente) se generan *clusters* o NPs semi-esféricas y esféricas (dependiendo del tamaño). Comportamientos similares en la estructura atómica, influenciadas por el enfriamiento y el tiempo de relajación, fueron reportados previamente [Wen 04, Cuba 11], ocasionando una ruptura en la morfología de los NHs. Vale la pena comentar, que para la producción de NHs con estructura amorfa y fases meta-estables es recomendable enfriar rápidamente al sistema bajo las condiciones presentes en este trabajo.

De la misma manera, las diferentes velocidades de enfriamiento afectan las cantidades estructurales de NHs de Ag y Cu como son la energía total promedio ($E(T)$), la FCP ($g(r)$) y las abundancias de pares vecinos (A_{ijml}), tanto a 300 K como también durante el enfriamiento. Las diversas variaciones en las energías respecto con la temperatura indican los cambios en la estructura de los NHs conduciendo a las transiciones de fase líquido-sólido (a velocidades altas e intermedias) y líquido-cristal (a velocidades bajas $\kappa \leq 0.8 \text{ K/ps}$). Estos cambios son típicos de una transición de primer orden y que ocurren a ciertas temperaturas de cristalización, el cual depende

del tamaño de los NHs, similares a lo reportado en otros NHs de cobre y plata [Zhou 06, Qi 08]. La mencionada transformación estructural fue observada también mediante las curvas $g(r)$ como función de la velocidad de enfriamiento [Zhou 05, Zhou 06, Liu 07, Tian 08, Shibuta 11] y la temperatura [Chen 04, Lobato 09]. Las curvas $g(r)$, a 300 K, permiten observar un orden fcc moderado en la distribución atómica a medida que disminuye κ . Además este grado de orden aumenta conforme aumenta el tamaño del NH. Por otro lado, las mismas curvas $g(r)$, durante el enfriamiento, indican que ese orden estructural fue obtenido a la temperatura entre 600 y 700 K, aproximadamente. Las modificaciones en la abundancia de pares vecinos garantiza los cambios estructurales observados hasta el momento indicando la evolución de tipos estructurales internos en el NH (fcc, hcp, ih, entre otras) durante la dinámica del enfriamiento [Qi 01, Chen 04, Zhou 06, Liu 07]. Así, primeramente se nota una estructura icosaédrica (ih) a velocidades de enfriamiento altas y con mayor medida en NHs pequeños. Luego a velocidades intermedias (por ejemplo, 2.4 K/ps) y para NHs de tamaños mayores a 1000 átomos aparece una ligera representatividad fcc en NHs de plata y acompañada con la estructura icosaédrica en NHs de cobre. Finalmente, a velocidades bajas (y especialmente a 0.25 K/ps) ocurre un salto abrupto en la evolución estructural fcc, ciertamente a la temperatura de cristalización, observada en las energías de los NHs, debido a que algunas fases amorfas sirven de base para la nucleación de la fase cristalina fcc. Vale aclarar que no todos los *clusters* poseen una disposición atómica ordenada, mas bien se observaron estructuras policristalinas (hcp y fcc); es decir, una coexistencia de estructuras, los cuales son comportamientos comunes en sistemas pequeños.

Por el contrario, a diferencia de las propiedades estructurales, las propiedades electrónicas varían ligeramente con la velocidad de enfriamiento. Por ejemplo la EDOS de NHs presenta un comportamiento tal que cuando la estructura pasa a tener un mayor orden en el sistema, estas se parecen a las de su contraparte macroscópica fcc [Wang 01a, Wang 01b], claro está a velocidades de enfriamiento bajas ($\kappa \leq 0.8 \text{ K/ps}$). Sin embargo, las diferencias apreciables en el perfil de la EDOS son observadas en NHs delgados para velocidades de enfriamiento bajas, en correspondencia con los cambios estructurales presentes en los distintos sistemas [Lobato 09]. La desviación de la EDOS adquiere un valor casi nulo en NHs mayores a 2000 átomos ($\sim 1.5 \text{ nm}$ de diámetro) solo a la velocidad de 0.25 K/ps. La razón de participación, al igual que el parámetro de escalamiento λ , tienen un mejor comportamiento a $\kappa < 1.2 \text{ K/ps}$ por encima de los 1000 átomos; es decir, los NHs de Ag y Cu con diámetros mayores a 1 nm poseen estados extendidos o delocalizados con un mayor acceso a la conducción. Además, las cantidades estadísticas del espectro de energías, como la NELSD y el parámetro de Brody, muestran que los NHs de Ag y Cu tienen un comportamiento típicamente metálico correspondiente a una distribución tipo Wigner y pertenecientes a sistemas débilmente desordenados [Medrano 09, Medrano 10a], independiente de los niveles electrónicos generados a cualquier velocidad de enfriamiento. Estas distribuciones son mejor observadas para los NHs mayores a 1000 átomos generadas a velocidades de enfriamiento menores a 1.2 K/ps, aproximadamente.

6.2. Perspectivas

Las diferentes morfologías, obtenidas bajo los diversos valores de κ , hacen pensar que la transformación estructural de NHs a *clusters* esféricos no es adecuada puesto que es principal el estudio de la geometría cilíndrica o alargada de los NHs en todo momento del enfriamiento (NHs estables). Este comportamiento dependería, primeramente, del potencial interatómico utilizado y en segundo lugar de la condición inicial de los NHs líquidos (respecto al proceso de calentamiento y tiempo de relajación). Es por ello, y con el objetivo de ampliar la perspectiva general, la necesidad de realizar cálculos adicionales mediante diversos potenciales de interacción atómicos usados ya en distintos NHs metálicos, como; *glue potential* [Wang 01a], *Finnis-Sinclair* (FS) [Zhang 04], *quantum Sutton-Chen* (QSC) [Wen 04, Miao 05, Sankaranarayanan 07] y *Modified Embedded Atom Method* (MEAM) [Huang 11]. Además, se deben considerar los procesos de calentamiento y los respectivos estados equilibrados de las fases líquidas, estudiados previamente (véanse las referencias [Gülseren 95, Bilalbegović 00a, Wang 02, Miao 05, Sankaranarayanan 07, Li 10]).

Del mismo modo y bajo los cálculos esperados del primer párrafo, sería oportuno un estudio de la influencia del diámetro de los NHs mono-metálicos sobre la velocidad de enfriamiento. Además, los cálculos para las propiedades estructurales de los NHs mono-metálicos deben ser aplicados a un rango más amplio, como a sistemas binarios o bi-metálicos [Han 04, Sankaranarayanan 07, Li 10]. Es más, con el fin de comprender el proceso de enfriamiento adecuadamente se puede ampliar a otros nanomateriales, por ejemplo; nanotubos, *cluster* y películas delgadas, los cuales pueden ser simulados mediante DM, calculando sus respectivas cantidades estructurales y electrónicas, para luego compararlas con los NHs y establecer determinadas semejanzas o diferencias, en forma similar a lo realizado en las referencias [Dresselhaus 03, Miao 05, Qi 08].

Por otro lado, las cantidades físicas correspondientes a las propiedades electrónicas mostraron poca información respecto al enfriamiento rápido y lento, debido a la aproximación usada en el Hamiltoniano *tigh-binding*, pues es de saber que la presencia de otros orbitales (como *p*, [Mansikka-aho 93]) guardan un carácter participativo en los enlaces químicos como orbitales de valencia. Debido a esto los NHs mono-metálicos no pueden ser simplificados como un sistema solo de electrones de valencia *s* en una geometría cilíndrica; es decir, el modelo del cilindro *jellium* no es útil en NHs con solo orbitales *s* [Wang 01b]. Entonces la influencia del orbital, por ejemplo *d*, debe ser considerada en los cálculos, o más preciso recurrir a los cálculos *ab initio*, los cuales nos permitirán conocer de mejor manera las propiedades electrónicas [Medaboina 07, Chen 09] y magnéticas [Zabala 02, Wang 03b].

Apéndice A

Complementos de las propiedades de los nano-hilos de plata y cobre

En este apéndice mostraremos y discutiremos la característica del estado líquido de los NHs mono-metálicos de plata y cobre y adicionalmente algunos cambios estructurales y electrónicos influenciados por el enfriamiento en los mismos NHs y especialmente del sistema de 3880 átomos.

A.1. Cantidades estructurales

A.1.1. Proceso de calentamiento

Curvas caloríficas y abundancia de índice de pares

Para enfriar a los NHs primeramente se tuvo que elevar la temperatura dentro de un proceso de calentamiento. Sin embargo, cuando la temperatura del sistema se incrementa (hasta 700, 1200 ó 1500 K), los átomos del NH en la superficie comienzan a desviarse de sus posiciones iniciales (véanse las figuras 4.1 y 5.1) ocasionando gradualmente un considerable desorden atómico en el interior y en las regiones superficiales, este tipo de morfologías se observan en la figura A.1, después de dejar al sistema un tiempo total de relajación de 10 ps ¹.

Las cantidades dinámicas respecto al descenso de temperatura como A_{ijml} conducen a la transición de fase sólido-líquido y son usadas para obtener información sobre el mecanismo de fusión de los NHs, puesto que observamos, para los NHs de Ag, variaciones del índice 1421-fcc a ciertas temperaturas (véase el interior de la figura A.2 (a)) finalizando a 1500 K en una mezcla de índices. Sin embargo, donde para los NHs de Cu no hay cambios significativos en el calentamiento respecto a los NHs de Ag (véase el interior de la figura A.2 (b)). Por otro lado, la temperatura de fusión, T_f , es definida como el máximo valor en el calor específico, $C_V(T)$, esto

¹Vale mencionar que las fases líquidas tienen una amorfización considerable debido al ligero tiempo de relajación, ya que para tiempos mayores se pierde la forma alargada del hilo.

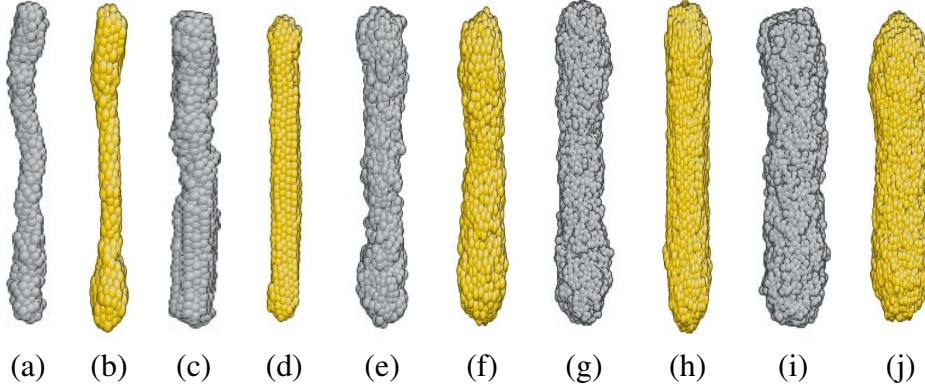


Figura A.1: Configuraciones atómicas en estado líquido de los NHs de Ag (color gris) y Cu (color amarillo) a temperaturas de $700K$ (a)-(d), $1200K$ (e)-(h) y $1500K$ (i)-(j), con tamaños correspondientes a; N_3 (a)-(b), N_5 (c)-(d), N_7 (e)-(f), N_9 (g)-(h), y N_{11} (i)-(j).

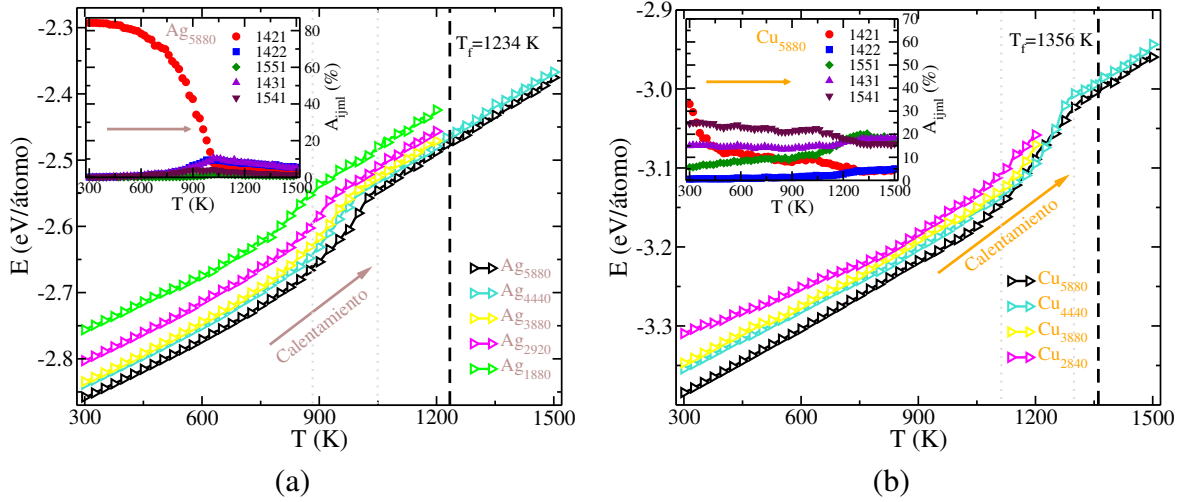


Figura A.2: Curvas caloríficas y la abundancia de índices de pares (en el interior) del proceso de calentamiento de NHs de Ag (a) y Cu (b). La línea vertical cortada indica la T_f del *bulk* correspondiente a cada metal. Las líneas verticales punteadas encierran un intervalo donde los NHs pasan a estado líquido.

ocurre cuando la energía $E(T)$ comienza a tener un cambio abrupto desde un comportamiento lineal para cierto valor de temperatura (T_f) conforme aumenta la temperatura. Sin embargo, esta desviación ocurre dentro de un intervalo de temperatura y para cada NH mono-metálico estudiado en el presente trabajo es diferente (véase la figura A.2), similarmente a lo reportado para NHs de Pb [Gülseren 95] y Au [Bilalbegović 00a], además, de algunos cambios reportados en la T_f respecto al diámetro de NHs [Li 10]. Este intervalo indica el comienzo de la fusión, por ejemplo, para los NHs de Ag y Cu están entre [880, 1050] y [1100, 1300] K , respectivamente, el cual indica un proceso de fusión heterogéneo a diferencia de un proceso homogéneo como ocurre para el *bulk* [Qi 01].

A.1.2. Proceso de enfriamiento

Curvas caloríficas y calor específico

Las curvas $E(T)$ y C_V durante el proceso de enfriamiento muestran comportamientos distintos a diferentes velocidades de enfriamiento (véase la figura A.3). Las curvas caloríficas de los NHs de 3880 átomos, de la figura A.3, descienden linealmente a velocidades de enfriamiento intermedias de 2.4 y 1.6 K/ps , donde los sistemas mantienen cierta estructura amorfa desde el estado líquido inicial del NH (véase la figura A.1 (g)-(h)) pero finalizando a temperatura ambiente con un ligero cambio morfológico (véanse las correspondientes figuras 4.2 y 5.2 a la velocidad de κ_{10} para N_9). Por otro lado, los cambios notorios en la energía se observan a velocidades bajas ($\kappa \leq 0,8 K/ps$), donde alrededor de 1200 K (al inicio del enfriamiento) la energía desciende debido a que la forma alargada del NH en estado líquido se transforma inmediatamente en un *cluster* luego, desciende linealmente y otra vez disminuye abruptamente alrededor de 650 y 850 K para la Ag y Cu, respectivamente² [Qi 08, Zhou 06]. Estos cambios indican una transición de fase amorfo-cristalino para ambos casos y finalmente vuelve a descender de manera lineal hasta 300 K culminando en un *cluster* esférico con simetría fcc (véase la correspondiente morfología para N_9 en las figuras 4.2 y 5.2 a la velocidad de κ_{16}). Todos estos cambios morfológicos son manifestaciones de la difusión atómica en el sistema, esto permitido por el enfriamiento lento.

Las curvas de C_V ³ muestran picos característicos a 650 y 850 K para NHs de Ag y Cu (véase el interior de la figura A.3), indicando y garantizando que allí ocurrió un proceso de nucleación con tipo estructural fcc en todo el sistema a una cierta temperatura de cristalización (T_C). Puesto que el descenso abrupto de la energía evidencia el máximo pico en el calor específico a las temperaturas mencionadas. Estas curvas, $E(T)$ y $C_V(T)$, manifiestan la ocurrencia de una transición de fase de primera especie además de cambios estructurales en diferentes sistemas como; en *clusters* de Ni [Qi 01], NHs de Ni [Wen 04] y NHs de Pd [Miao 05, Sankaranarayanan 07]. Además, para cada caso, existen otros picos pronunciados a temperaturas mayores a la T_C y pueden ser

²Esta caída abrupta en la energía promedio tiene una altura aproximada para los NHs de Ag y Cu de 0.1 y 0.08 (eV/átomo), respectivamente.

³Para el cálculo de la capacidad calorífica específica o calor específico a volumen constante, se utilizó la expresión estándar, $C_V = \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{k_B T^2}$, similarmente a lo reportado en NHs de Pd [Miao 05] y NPs de Ag y Cu [Medrano 12].

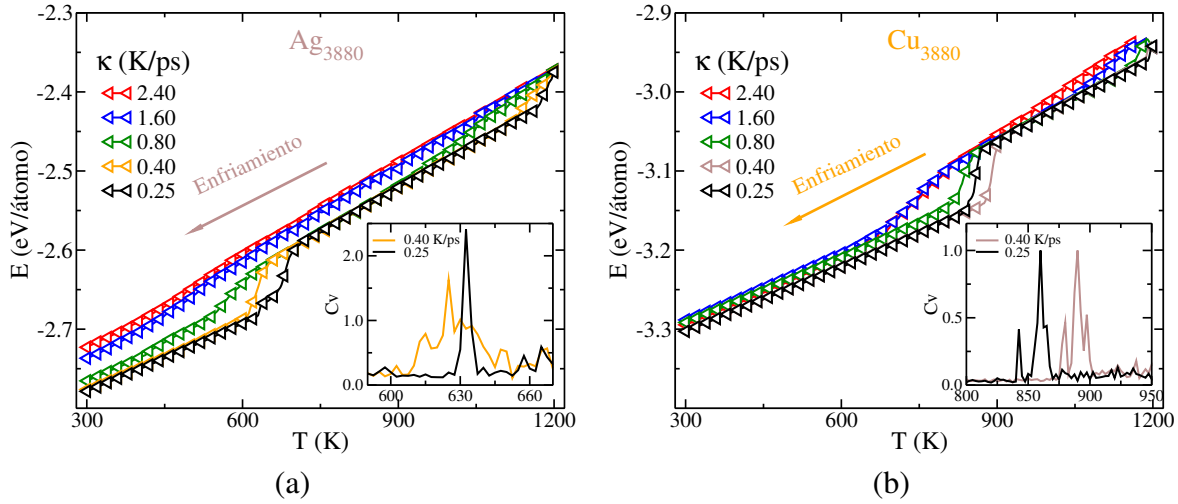


Figura A.3: Curvas caloríficas y calor específico (en el interior) para diferentes velocidades de enfriamiento bajas en NHs de Ag_{3880} (a) y de Cu_{3880} (b).

atribuidos a la isomerización en los NHs perdiendo la morfología inicial [Sankaranarayanan 07].

Abundancia de índices de pares y función de correlación de pares

Como ya se discutió en los capítulos 4 y 5 donde los NHs adquieren una identidad cristalina fcc a velocidades de enfriamiento bajas ($\kappa < 1,2 \text{ K/ps}$), observadas tanto en las curvas A_{ijml} y $g(r)$. De la misma manera, analizaremos los NHs de 3880 átomos. En la figura A.4 (a) observamos que a velocidades altas tenemos una mezcla de estructuras en el sistema, con una ligera cantidad mayoritaria del índice 1431 (fcc con defectos), luego conforme se disminuye la velocidad ocurre un cruce de los índices donde algunos disminuyen (1431, 1541 y 1551) y otros incrementan su porcentaje (1422, 1421). Finalmente terminando en un sistema cristalino 1421-fcc de mayor porcentaje a medida que disminuye más la velocidades de enfriamiento. Ligeramente similar ocurre para los NHs de Cu de la figura A.4 (b) donde los índices 1422 (hcp), 1541 (ih con defectos) y 1431 (fcc con defectos) tratan de conservarse a medida que disminuye κ , excepto los índices 1421 (fcc) y 1551 (ih) que se incrementan y disminuyen, respectivamente. Es más, este tipo de comportamientos era de esperarse debido a que al calentar los NHs los cambios en la abundancia de índices era de forma invertida (como se observó en el interior de cada gráfico de la figura A.2). Sin embargo a velocidades bajas tenemos una presencia cristalina fcc ligeramente mayoritaria en el sistema Cu_{3880} .

Por otra parte, en el interior de cada gráfico de la figura A.4, las FCP a temperatura ambiente muestran que conforme disminuimos la velocidad de enfriamiento, la distribución atómica en el sistema se va reordenando hasta alcanzar una estructura correspondiente al *bulk*-fcc (curvas de color rojo). Por ejemplo, para la plata la FCP de 25 y 5 K/ps muestra una curva típica de una estructura amorfa donde la división del segundo pico indica una coexistencia de fases que desaparece a 2 K/ps aproximadamente y aparece un nuevo pico entre las dos anteriores [Tian 08].

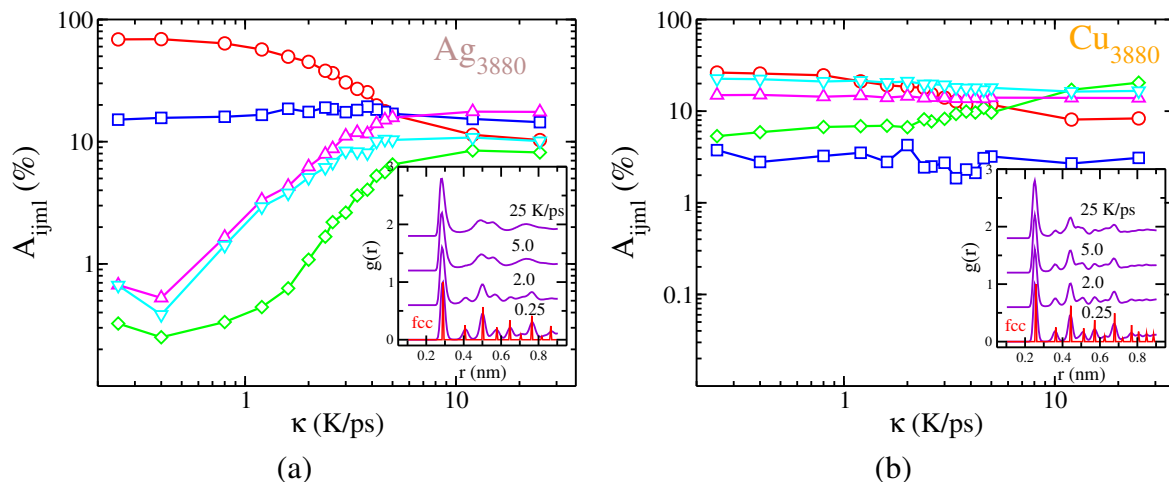


Figura A.4: Abundancia de índices de pares y la FCP (en el interior) para diferentes velocidades de enfriamiento a 300 K de NHs de Ag_{3880} (a) y de Cu_{3880} (b). En A_{ijml} los índices son; \circ -1421, \square -1422, \diamond -1551, \triangle -1431, y ∇ -1541.

Esto garantiza gradualmente la cristalización del sistema para velocidades de enfriamiento bajas ($\kappa \leq 0,8 \text{ K/ps}$) [Zhou 06, Shibuta 11].

Adicionalmente, la evolución de la estructura interna de los NHs de 3880 átomos se puede observar de otra manera; es decir a través del programa *AtomEye*⁴, donde la visualización de las configuraciones atómicas cortadas por el plano [100], indica varios cambios morfológicos y un ordenamiento en el interior de los sistemas. Por supuesto debido a la influencia de la velocidad de enfriamiento (véase la figura A.5), desde 25 a 0.25 K/ps. Vale indicar que cada color en las configuraciones indican cuantos vecinos tiene o cual es su número de coordinación y ello se puede ver en el cuadro A.1, donde los diferentes números de coordinación presentes suman el 100 % para cada sistema.

A.2. Cantidades electrónicas

En la figura A.6 se muestra, para los NHs de Ag y Cu de 3880 átomos, cambios de la razón de participación y la EDOS influenciada por la velocidad de enfriamiento. Las variaciones de la $p(\varepsilon)$ son similares al perfil $\eta(\varepsilon)$ tanto en los extremos como en el centro del intervalo de energías permitidas. Por lo que tenemos estados gradualmente localizados ($p(\varepsilon) \rightarrow 0$) alrededor de $-4t$ para todas las velocidades de enfriamiento (valor correspondiente a la cola de la curva $\eta(\varepsilon)$ para energías negativas). Sin embargo, estos estados localizados adquieren valores cada vez más finos conforme disminuimos la velocidad (por ejemplo a 0.25 K/ps), para luego mantener un valor

⁴Es una herramienta libre y útil para estudiar diversas configuraciones atómicas de distintos materiales (<http://li.mit.edu/Archive/Graphics/A/>), que usa archivos con extensión ARCHIVO.pdb y que hemos usado frecuentemente en el presente trabajo para observar las morfologías de los NHs.

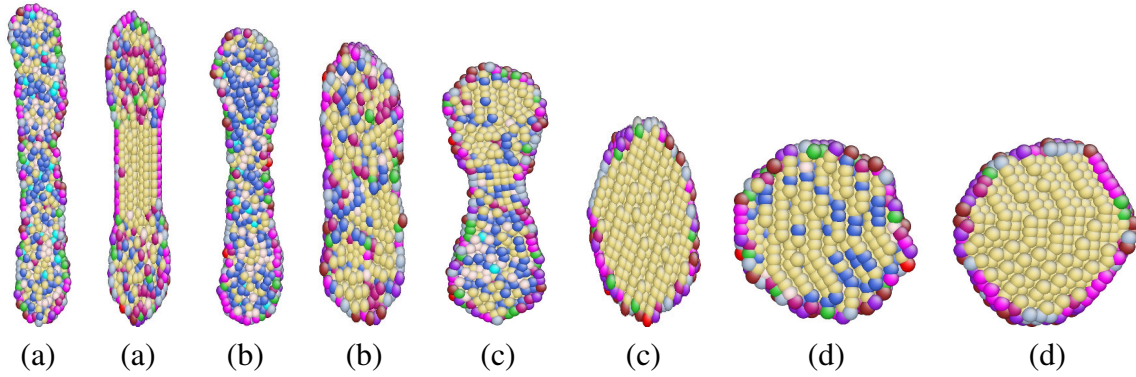


Figura A.5: Configuraciones atómicas de los NHs de Ag_{3880} y de Cu_{3880} cortadas en la dirección $[100]$ e indicando su correspondiente número de coordinación con cada color específico del cuadro A.1. Generadas a velocidades de 25 (a), 5.0 (b), 2.0 (c), y 0.25 K/ps (d).

Cuadro A.1: Número de coordinación, color de identificación y tipo estructural de las configuraciones atómicas.

Número de coordinación	Color	Estructura cristalina
5	<i>red</i>	—
6	<i>brown</i>	sc
7	<i>purple</i>	—
8	<i>LightSteelBlue</i>	bcc
9	<i>magenta</i>	—
10	<i>LimeGreen</i>	—
11	<i>MediumVioletRed</i>	—
12	<i>LightGoldenrod</i>	fcc
13	<i>RoyalBlue</i>	—
14	<i>MistyRose</i>	—
15	<i>cyan</i>	—
16	<i>coral</i>	—

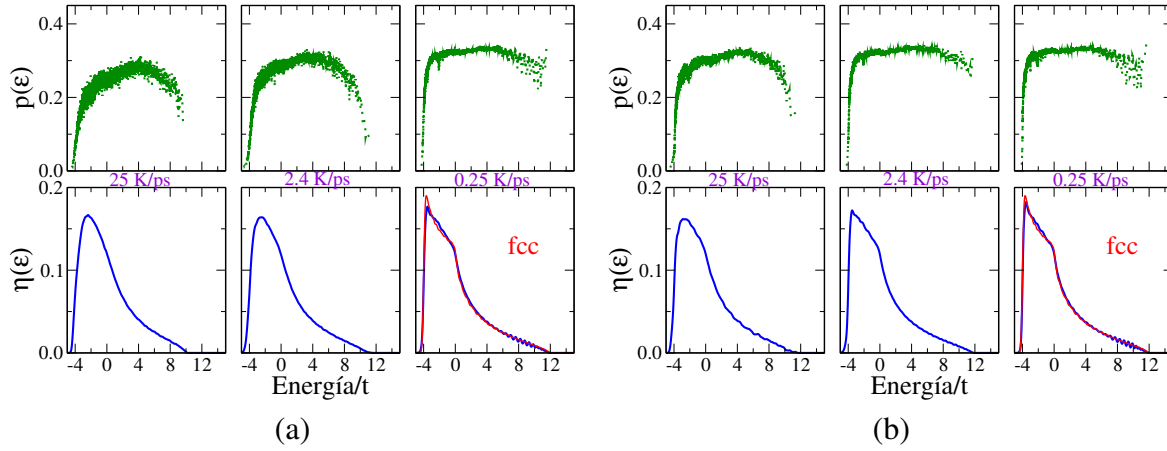


Figura A.6: Variación en la razón de participación y en la densidad de estados electrónicos para tres valores de κ a $300K$ en NHs de Ag (a) y Cu (b).

casi constante de $p(\varepsilon)$ en el intervalo de energías desde -3 a $8t$. Por otro lado, la EDOS evoluciona con una aproximación al perfil del sólido fcc (véase la curva roja de la figura A.6) [Wang 01a], es decir, conforme disminuimos la velocidad de enfriamiento el sistema va adquiriendo una simetría cristalina fcc, donde los NHs de Ag y Cu tienen una banda electrónica similar al sólido fcc (por ejemplo a $0.25 K/ps$) [Medrano 12]. Con ello podemos ver que existe una correspondencia entre los cambios estructurales y la EDOS [Lobato 09], pero con una ligera presencia de átomos superficiales a velocidades de enfriamiento bajas (en nuestro caso de $0.25 K/ps$) [Medrano 10a], expresadas y observadas en los cambios de la EDOS entre las energías 6 a $12t$, aproximadamente (véanse las curvas $\eta(\varepsilon)$ de la figura A.6).

Otras cantidades físicas de las propiedades electrónicas observadas son; el parámetro de Brody respecto a las velocidades de enfriamiento y la NELSD para el enfriamiento más rápido (véase la figura A.7). Primeramente las distribuciones $P(s)$ de la NELSD muestran ligeras variaciones de los histogramas que se reduce a medida que se aumenta el tamaño del sistema a la velocidad de $25 K/ps$ (véase el interior de la figura A.7). Puesto que las velocidades intermedias y bajas muestran menores cambios en $P(s)$. Sin embargo, todas las distribuciones tienen una aproximación a la distribución tipo Wigner (líneas cortadas de color magenta), el cual indica un carácter metálico mas no aislante tanto en NHs de Ag y Cu. Similar a los resultados mostrados en los capítulos anteriores. Los cambios del parámetro de Brody, $\beta(\kappa)$, muestran que para NHs de Ag delgados ($N \leq 1000$ átomos) existe un incremento de β conforme disminuimos κ y para NHs de Ag mayores a 1000 átomos este valor trata de mantenerse. En la figura A.7 (a), los valores de β oscilan entre 0.5 y 1.0 el cual corresponde a distribuciones tipo Wigner, establecidas y discutidas en las curvas $P(s)$ [Medrano 10a]. Por otro lado, el mayor cambio visible es para los NHs de Cu_{360} y el resto muestra cambios menores alrededor de $\beta=0.9$ (véase la figura A.7 (b)), conforme se disminuye κ . Los valores de β para NHs de Cu oscilan entre 0.8 y 1.0 , y otra vez corresponden a distribuciones tipo Wigner con un carácter metálico en el sistema [Medrano 09]. A través de β y $P(s)$, podemos mencionar que independientemente de la velocidad de enfriamiento (el cual

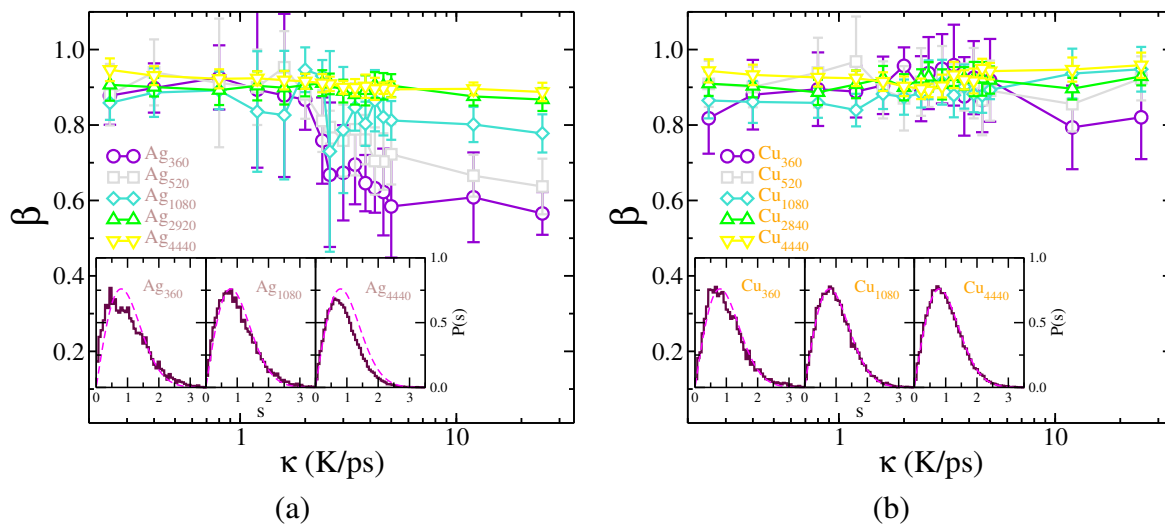


Figura A.7: Variación del parámetro de Brody, respecto a κ (en escala logarítmica) a temperatura ambiente para los NHs de Ag (a) y Cu (b). Además de los histogramas de la NELSD (en el interior) a 25 K/ps para algunos tamaños.

genera desde estructuras amorfas hasta estructuras fcc) existe un rasgo común entre los NHs de Ag y Cu el cual es la facilidad al transporte eléctrico similarmente a su contraparte macroscópica metálica y a las NPs de Ag y Cu [Medrano 12].

Apéndice B

Condiciones de frontera y procesos de relajación en nano-hilos mono-metálicos

Los estudios preliminares respecto al presente trabajo fueron realizados evaluando la influencia de las condiciones de frontera periódicas en NHs de Ag y además de someter a un proceso de relajación a un conjunto de NHs tanto de Ag como de Au.

B.1. Influencia de las condiciones de frontera periódicas en nano-hilos de plata

Como es de conocimiento las simulaciones computacionales, tales como simulación de DM, proveen un entendimiento de varios fenómenos físicos en la escala atómica prediciendo algunas propiedades de los NHs. Por otro lado, la diferencia entre los NHs sin condiciones de frontera periódicas (o NHs finitos) y los NHs con esta condición (o NHs infinitos) es que, estos últimos, muestran estabilidad a altas temperaturas en diversas simulaciones [Bilalbegović 00a]. Es por ello que la periodicidad en la dirección de crecimiento del hilo [001] fue aplicada a un conjunto de NHs de Ag₁₈₈₀. De forma similar a los reportes mencionados para los NHs infinitos (por ejemplo; para hilos de Au [Zhou 05], Cu [Zhou 06], Ag [Qi 08], entre otros), hemos comparado un conjunto de NHs del mismo tamaño pero sin las condiciones de frontera periódicas y los resultados mostramos a continuación.

En primer lugar, la formación estructural de los NHs resultaron ser muy parecidas independientemente de la condición de frontera periódica, donde ocurre cambios morfológicos desde NHs a *cluster* esféricos y formas intermedias (configuraciones atómicas observadas en la figura 4.8), puesto que era de esperarse que se mantenga la forma alargada del hilo en todo momento o para cada velocidad de enfriamiento. Las cantidades estructurales, tales como la $A(\%)$ y $g(r)$, muestran también mucha similitud, por ejemplo, en la figura B.1 (a) el índice 1421 se incrementa conforme disminuimos la velocidad lo cual es sabido debido a que el sistema adquiere mayor identidad cristalina fcc a velocidades de enfriamiento bajas, algo parecido ocurre con el índice 1422 al disminuir la velocidad pues trata de mantenerse esta fase estructural hcp al solidificar-

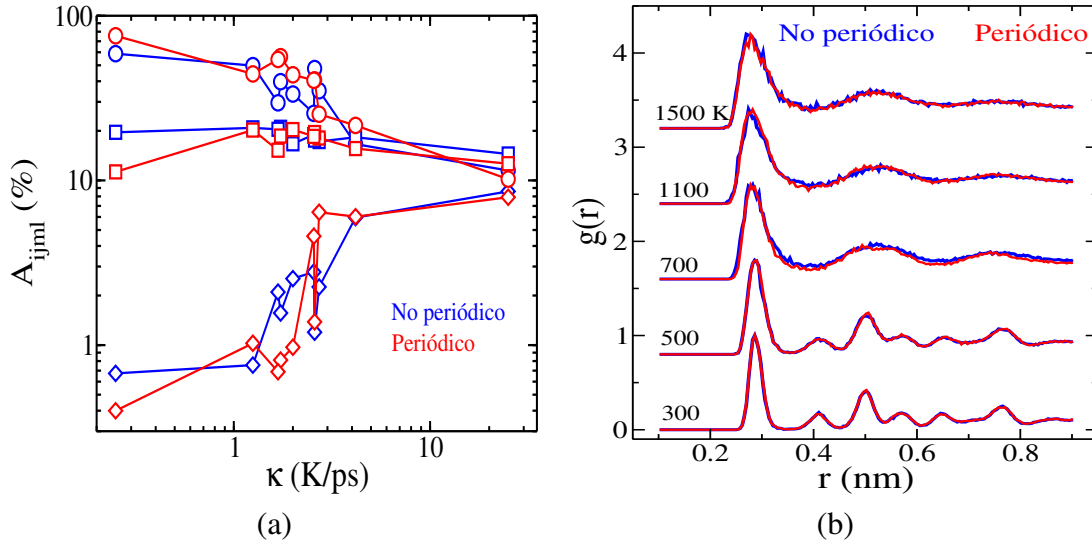


Figura B.1: (a) Variaciones de A_{ijml} (%) respecto a κ , mostrando los índices; 1421 (○ y ○), 1422 (□ y □), y 1551 (◇ y ◇). (b) FCP a 0.25 K/ps para distintas temperaturas de enfriamiento

se el hilo a 300 K y finalmente el índice 1551 disminuye, el cual tenía presencia icosaédrica coexistiendo en una fase amorfa a velocidades de enfriamiento altas. Vale mencionar que la periodicidad aplicada a los NHs modifica algunos picos y muestra un ligero porcentaje mayoritario de los índices de pares (1421, 1422 y 1551).

Por otro lado, en la figura B.1 (b), las FCP muestran ese orden estructural aproximadamente a 500 K correspondiente a una cristalización del sistema, independientemente de la condición de periodicidad. A 300 K la cristalización del tipo fcc es consumada en los NHs con/sin periodicidad. Esto es observado en las curvas $A(\%)$ y $g(r)$, debido justamente al enfriamiento lento que permite la difusión de átomos hacia un ordenamiento posicional de menor energía o por lo menos de energía óptima. Todos estos cambios indican que las condiciones de frontera hacen variar ligeramente (y a veces ni se nota) las cantidades estructurales pero no fijan mayor estabilidad a temperaturas altas (a 1500 K), ello puede ser a causa del potencial utilizado (como se comentó en el capítulo 6).

De manera similar a las cantidades estructurales, las cantidades electrónicas, son muy parecidas independientemente de la condición periódica aplicada. Por ejemplo, en la figura B.2 (a) las razones de participación en el intervalo de energías permitidas varían levemente debido a los comportamientos similares de los estados electrónicos de NHs con/sin periodicidad. Este comportamiento mantiene la típica tendencia compleja de NHs y NPs mono-metálicas; es decir, estados localizados alrededor de $-4t$ y conforme pasamos a las energías positivas los estados comienzan a extenderse manteniendo un valor casi constante para $p(\varepsilon)$, este valor se mantiene a medida que enfriamos lentamente el sistema. La densidad de estados electrónicos (véase la figura B.2 (b)), para los casos con/sin periodicidad, muestran variaciones poco apreciables; es decir,

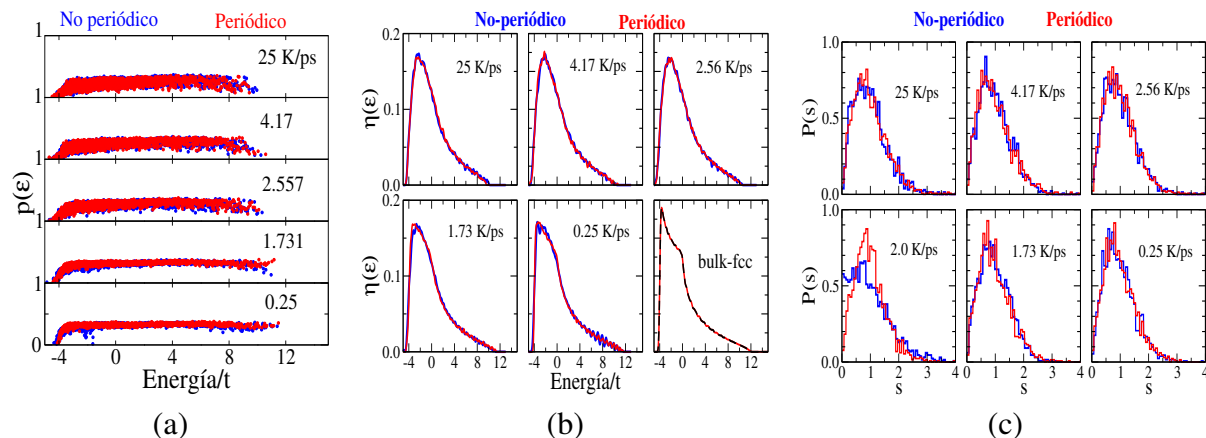


Figura B.2: Variación de la razón de participación (a), la densidad de estados electrónicos (b), y la distribución de separación de niveles electrónicos más cercanos (c) respecto a κ .

que ambos perfiles $\eta(\epsilon)$ van evolucionando hacia el perfil de un sólido fcc (*bulk-fcc*) conforme enfriamos más lento el sistema. Puesto que a velocidades de enfriamiento bajas se adquiere un orden estructural (pasando de amorfo a cristalino fcc) y a la vez electrónico donde se observa el desplazamiento del pico principal al valor de la energía $-4t$ pero manteniendo una característica discreta en el intervalo de energías positivas de 4 a $12t$. Por último, las distribuciones $P(s)$ correspondientes a diferentes valores de κ (véase la figura B.2 (c)) muestran que, independientemente de las condiciones de frontera periódicas y velocidad de enfriamiento, los sistemas poseen una distribución similar a la de Wigner el cual menciona estados con carácter metálico mas no aislante. Vale mencionar que los mayores cambios tanto estructurales como electrónicos son debido a que la fase líquida no posee un estado equilibrado por asumir consideraciones iniciales en el estudio en estos NHs. Además, los procesos de relajación serán observados en la siguiente sección.

B.2. Influencia de los procesos de relajación en nano-hilos de plata y oro

Como se mencionó en la anterior sección, aquí observaremos como cambian los resultados cediendo al sistema un tiempo de relajación considerable para que este obtenga una energía menor u óptima. Dicho proceso se realizó a temperatura constante de 300 K bajo un ensamble canónico NVT. Vale indicar, antes de todo, que la producción de NHs de Au se realizó con un diámetro de 1.6 nm y una longitud de 16.3 nm en el eje de crecimiento [100] utilizando un potencial de interacción atómico *tigh-binding* [Cleri 93], y sin condiciones de frontera periódicas, como se muestra en la figura B.3.

Los cambios morfológicos observados en la figura B.3 son similares a las presentadas en este trabajo (NHs de Ag y Cu). Puesto que cabe indicar que es una influencia común de la velocidad

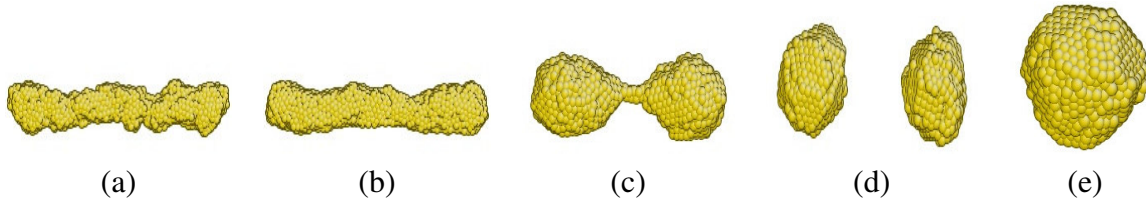


Figura B.3: Configuraciones atómica del sistema Au_{1880} influenciadas por diferentes velocidades de enfriamiento; 25 K/ps (a), 6.5 K/ps (b), 2.0 K/ps (c), 0.5 K/ps (d), y 0.24 K/ps (e).

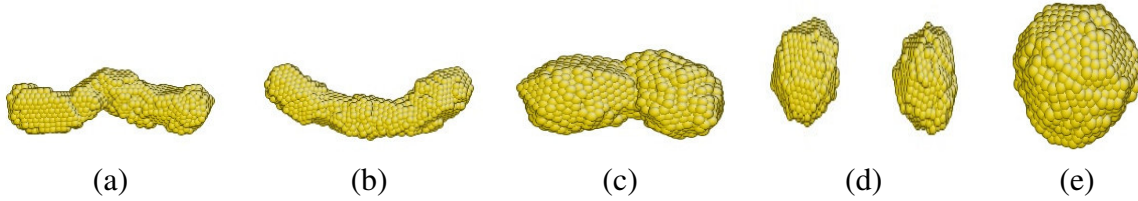


Figura B.4: Configuraciones atómica del sistema Au_{1880} a velocidad de; 25 K/ps (a), 6.5 K/ps (b), 2.0 K/ps (c), 0.5 K/ps (d), y 0.24 K/ps (e), influenciadas por el tiempo de relajación.

de enfriamiento en NHs mono-metálicos bajo las condiciones establecidas y el *software* utilizado. El comportamiento que ejerce el tiempo de relajación en algunas cantidades estructurales, como las curvas caloríficas, las FCP y la abundancia de índices de pares, son para lograr estados óptimos tanto energéticos como geométricos. El proceso de relajación permite un ordenamiento estructural a través de la difusión atómica en el sistema (véase las morfologías finales después de 2000 ps en la figura B.4). Esta difusión adecuada genera un orden estructural que corresponde a una simetría cristalina fcc presente en los NHs de oro y plata, y expresada en la FCP y la abundancia de índices.

Por ejemplo, las curvas caloríficas muestran un reordenamiento atómico a través de ciertos cambios en la energía, por ello un tiempo de relajación considerable (alrededor de 1000 ps en NHs de Au [Zhou 05] y Ag [Qi 08]) causa el fenómeno de reordenamiento buscando el sistema una situación de energía mínima u óptima para cada velocidad de enfriamiento obteniendo configuraciones atómicas estables (véase la figura B.4). Las energías descienden a medida que relajamos más al sistema, estos cambios son mayores conforme la energía del sistema fue enfriado a velocidades de enfriamiento altas, donde para NHs de Ag (véase la figura B.5 (a)) la energía del sistema enfriado a 0.25 K/ps (velocidad más baja) no sufre ya cambios debido a que ese estado es óptimo para el sistema dentro del proceso de enfriamiento y relajación [Medrano 12]. Por otro lado, en NHs de Au (véase la figura B.5 (b)) las energías sin cambios se observa a partir de la velocidad de enfriamiento de $\kappa \leq 0.54 \text{ K/ps}$ debido a que el sistema enfriado a estas velocidades ya encontró situaciones estables. Además, las FCP de los NHs de Ag y Au (observadas en el interior de la figura B.5, respectivamente), muestran que independientemente de las velocidades de enfriamiento, todos los NHs ya han obtenido un orden estructural de mínima energía, con las posiciones de los picos similares a las del sólido fcc para cualquier valor de κ .

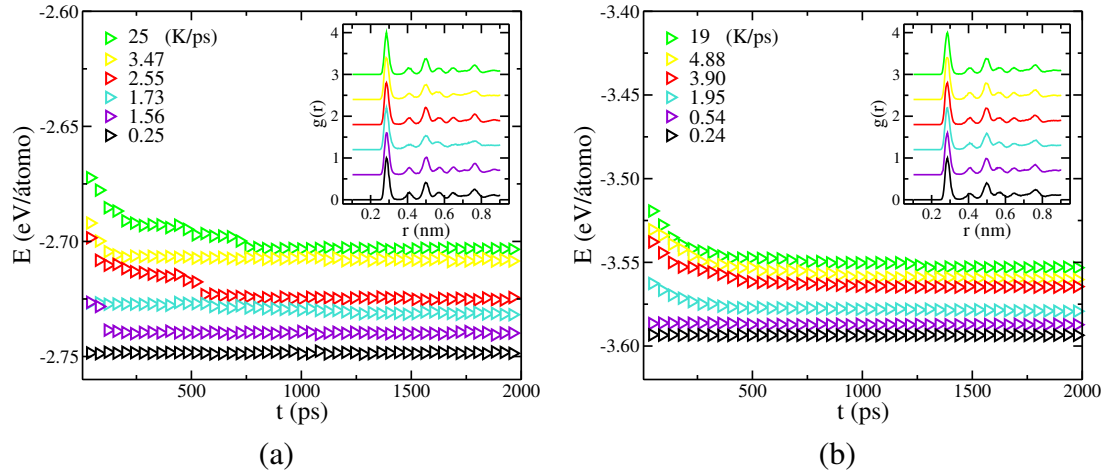


Figura B.5: Variación de la energía total respecto al tiempo de relajación y sus respectivas FCP después del proceso de relajación de NHs de Ag (a) y Au (b).

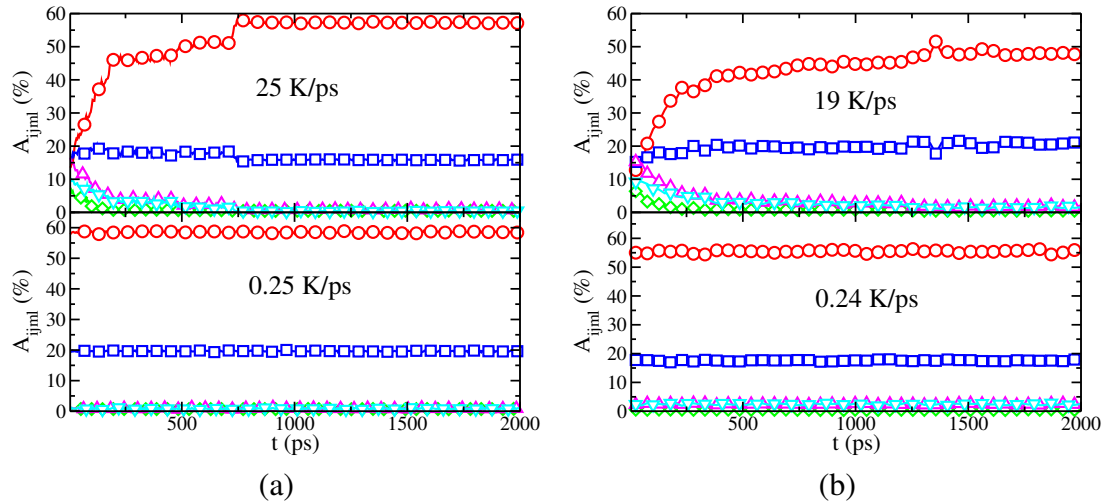


Figura B.6: Cambios en la A_{ijml} (%) respecto al tiempo de relajación, con los índices; \bigcirc -1421, \square -1422, \diamond -1551, \triangle -1431, y ∇ -1541, para NHs de Ag (a) y Au (b).

Otra cantidad que indica el porcentaje del orden estructural interno, adquirido bajo el proceso de relajación, es la $A(\%)$. En la figura B.6 observamos la evolución de los índices de pares vecinos. Por ejemplo, para NHs de Ag el índice 1421-fcc se incrementa a penas comenzamos la búsqueda del estado óptimo donde a partir de 750 ps ya no varía más logrando un estado estable y equilibrado. Por otro lado, el índice 1422 se mantiene a medida que relajamos el sistema lo cual hace pensar que esta fase estructural hcp es una cantidad invariable y siempre presente en *clusters* metálicos (NHs y NPs). Similarmente a los NHs menores a 1000 átomos donde siempre esta presente la fase estructural ih. En este mismo proceso los índices 1551, 1431 y 1541 disminuyen inmediatamente debido a que el proceso de nucleación de fase cristalina fcc se completa en el sistema. Todo lo mencionado líneas arriba son a velocidades de enfriamiento altas (25 y 19 K/ps en NHs de Ag y Au, respectivamente). Vale mencionar que para el caso de NHs de Au falta dar un mayor tiempo de relajación pues observamos aún algunos cambios en los índices. A velocidades de enfriamiento bajas (por ejemplo alrededor de 0.2 K/ps de la figura B.6), el proceso de relajación ya es para confirmar los estados estables y de mínima energía en el sistema de NHs mono-metálicos, puesto que no se observa ya cambios en todos los índices correspondientes a las energías de la figura B.5. Pero siguen manteniendo el mayor porcentaje estructural fcc con un 60 % y 55 % en NHs de Ag y Au, respectivamente (estos porcentajes son similares a las gráficas superiores en la figura B.6).

Apéndice C

Un modelo teórico para nano-hilos

En los NHs o nanoestructuras unidimensional (1D), el momento, \vec{k} , de un electrón está confinado en dos direcciones de su sección transversal, permitiéndolo moverse solo en una dirección. Esta reducción en sus dimensiones produce un efecto cuántico poco común, siendo dependiente del material del hilo, eje de orientación, longitud y diámetro. Así estos NHs exhiben propiedades y aplicaciones diferentes a las de su contraparte macroscópica (mencionadas en el capítulo 1). Pues las investigaciones para un entendimiento teórico de la relación, o la llamada “regla de oro” [Qi 08], estructura-propiedades para varios NHs son comúnmente trabajos teórico-computacionales.

Comenzaremos con la descripción del modelo del hilo, primeramente como ya se mencionó en la parte de resultados del capítulo 4, donde el hilo proviene de un corte cilíndrico a una red fcc en la dirección cristalográfica [001] realizado mediante la simulación de DM (véase la figura C.1 (b)). Sin embargo, en la figura C.1 (a) mostramos un corte rectangular y no circular del modelo. Ahora bien, teniendo el modelo, desarrollaremos el cálculo teórico de este tipo de geometrías que presentan los NHs, a través de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo en tres dimensiones cartesianas

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*}\nabla^2\Psi(x, y, z) + V(x, y, z)\Psi(x, y, z) = \varepsilon\Psi(x, y, z), \quad (\text{C.1})$$

donde ε es la energía total, m^* la masa efectiva del electrón y $V(x, y, z)$ el potencial de interacción. Asumiendo una dispersión en los planos (donde el portador de carga, en un potencial unidimensional, se mueve a través de planos en una estructura de capas [Harrison 05]), el potencial total puede ser escrito como la suma de dos potenciales; un potencial de confinamiento bidimensional para la sección transversal y un potencial a lo largo del eje del hilo, es decir

$$V(x, y, z) = V(x) + V(y, z), \quad (\text{C.2})$$

las funciones propias, cuales son las soluciones de la ecuación de Schrödinger, pueden ser escritas como

$$\Psi(x, y, z) = \Psi(x)\Psi(y, z), \quad (\text{C.3})$$

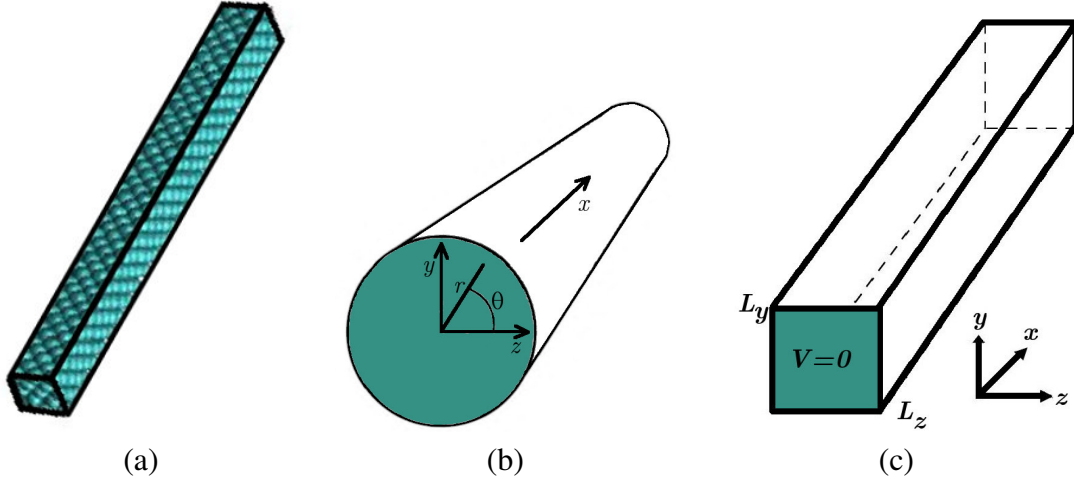


Figura C.1: Ilustración del modelo para NHs (a). Esquemas de la geometría de NHs infinitamente largo, de sección transversal circular (b) y rectangular (c), donde el potencial en el interior del NH es nulo y en el exterior es infinito.

al sustituir las ecuaciones C.2 y C.3 en C.1, obtenemos

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \left[\Psi(y, z) \frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} \Psi(x) \frac{\partial^2 \Psi(y, z)}{\partial y^2} + \Psi(x) \frac{\partial^2 \Psi(y, z)}{\partial z^2} \right] + \Psi(x) V(y, z) \Psi(y, z) + \Psi(x) V(x) \Psi(y, z) = \Psi(x) (\varepsilon_x + \varepsilon_{y,z}) \Psi(y, z). \quad (\text{C.4})$$

Asociando la energía cinética y potencial del lado izquierdo de la ecuación C.4 a los términos que corresponde al lado derecho y asumiendo que no hay un gradiente potencial a lo largo del eje del hilo, $V(x) = 0$, producimos dos ecuaciones desacopladas:

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} = \varepsilon_x \Psi(x) \quad (\text{C.5})$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \left[\frac{\partial^2 \Psi(y, z)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi(y, z)}{\partial z^2} \right] + V(y, z) \Psi(y, z) = \varepsilon_{y,z} \Psi(y, z). \quad (\text{C.6})$$

Sin embargo, la solución a la ecuación C.5 es

$$\varepsilon_x = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m^*} \quad (\text{C.7})$$

donde k es cualquier número real, además la ecuación C.6 es la ecuación de Schrödinger para un potencial de confinamiento bidimensional en NHs. La solución a esta ecuación para diferentes geometrías del hilo puede ser simplificada haciendo algunas suposiciones. Asumiendo un NH rectangular infinitamente profundo, y tomando el potencial dentro del hilo a ser cero y el potencial en el exterior como infinito (como se muestra en la figura C.1 (b) y (c)), la ecuación C.6 en el interior del hilo es

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \left[\frac{\partial^2 \Psi(y, z)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi(y, z)}{\partial z^2} \right] = \varepsilon_{y,z} \Psi(y, z). \quad (\text{C.8})$$

En el exterior del hilo, las funciones propias son nulas, $\Psi(x, y, z) = 0$, ya que el potencial es infinito. Usando la separación de variables, $\Psi(y, z) = \Psi(y)\Psi(z)$, sustituyendo en la ecuación C.8 y asignando las energías propias a lo largo de ejes diferentes, se produce otra vez dos ecuaciones desacopladas:

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{\partial^2 \Psi(y)}{\partial y^2} = \varepsilon_y \Psi(y), \quad (\text{C.9})$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{\partial^2 \Psi(z)}{\partial z^2} = \varepsilon_z \Psi(z). \quad (\text{C.10})$$

Las soluciones para las dos últimas ecuaciones y utilizando las coordenadas y dimensiones del hilo (véase la figura C.1 (c)) son

$$\Psi(y) = \sqrt{\frac{2}{L_y}} \text{sen} \left(\frac{\pi n_y y}{L_y} \right), \quad \Psi(z) = \sqrt{\frac{2}{L_z}} \text{sen} \left(\frac{\pi n_z z}{L_z} \right), \quad (\text{C.11})$$

donde, n_y y n_z son valores restringidos a ser enteros positivos cuyos componentes de las energías son

$$\varepsilon_y = \frac{\hbar^2 \pi^2 n_y^2}{2m^* L_y^2}, \quad \varepsilon_z = \frac{\hbar^2 \pi^2 n_z^2}{2m^* L_z^2}. \quad (\text{C.12})$$

La condición para que las funciones propias sean nulas en la frontera del hilo conduce a la cuantización de los valores de energía a través de los valores n_y y n_z . Así las distribuciones espaciales de la densidad de carga que son proporcionales a $|\Psi(y, z)|^2$ son descritas por dos números cuánticos n_y y n_z como se ha visto en las ecuaciones C.11. Consecuentemente, se puede observar, que las energías de confinamiento disminuye cuando el tamaño del NH se incrementa, debido a la presencia de la longitud L .

Densidad de estados electrónicos.

La EDOS, $\eta(\varepsilon)$, es el número de estados por unidad de energía y por unidad de volumen del espacio real. Esta cantidad importante determina varias propiedades físicas y químicas de materiales, pues nos da el número de estados de energía posibles, el cual son estados permitidos a ser ocupados por los electrones (como se muestra en la ecuación C.12). Así que

$$\eta(\varepsilon) = \frac{dN}{d\varepsilon} \quad (\text{C.13})$$

donde, N es el número de estados total hasta una energía ε . Para un material *bulk*, los tres grados de libertad para el momento del electrón mapea una esfera en el espacio recíproco k . Para un NH con un grado de libertad, el momento del electrón llena los estados a lo largo de una línea. De tal manera en una dimensión, el número de estados N^{1D} , es igual a la razón entre la longitud de la línea en el espacio k ($2k$, para valores positivos y negativos de k) y la longitud ocupada por un estado ($2\pi/L$, veces), y dividida por la longitud L del espacio real (véase la figura C.2). Es decir

$$N^{1D} = 2(2k) \left(\frac{L}{2\pi} \right) \left(\frac{1}{L} \right) = \frac{2k}{\pi} \quad (\text{C.14})$$

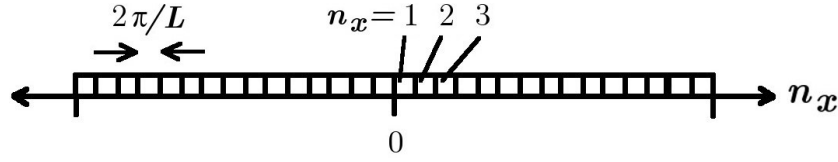


Figura C.2: Ocupación de estados accesibles en el espacio k a lo largo del hilo.

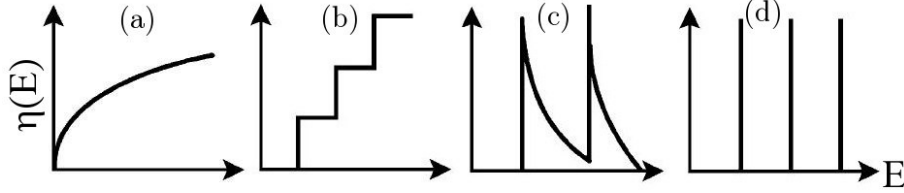


Figura C.3: Densidad de estados electrónicos de diferentes nanoestructuras comparadas con el material *bulk*; (a) semiconductor *bulk* (3D), nanoestructuras (b) 2D, (c) 1D y (d) 0D. Imágenes editadas de la referencia [Dresselhaus 03].

donde el factor 2 es debido a la degeneración del espín permitido para cada estado electrónico (espín arriba y abajo). La densidad de estados para NHs puede ser obtenida como

$$\eta(\varepsilon)^{1D} = \frac{dN^{1D}}{d\varepsilon} = \frac{dN^{1D}}{dk} \frac{dk}{d\varepsilon}. \quad (\text{C.15})$$

Desde la ecuación C.7, obtenemos $dk/d\varepsilon$, y diferenciando la ecuación C.14 respecto a k y sustituyendo los dos resultados en la ecuación C.15, tenemos que la EDOS toma la forma

$$\eta(\varepsilon)^{1D} = \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\varepsilon^{-\frac{1}{2}}}{\pi}. \quad (\text{C.16})$$

Cálculos similares pueden conducir a la densidad de estados para nanoestructuras de 2-dimensiones (2D), 3-dimensiones (3D) y 0-dimensiones (0D)¹. Además datos similares muestran como la densidad de estados cambia desde su forma *bulk* (3D), a nanoestructuras 2D, 1D y 0D, como se observa en la figura C.3.

¹Para mayor referencia de estos sistemas revisar [Harrison 05]

Apéndice D

Complementos del método de simulación

En este último apéndice describiremos los archivos para realizar simulaciones de dinámica molecular de los nano-hilos mono-metálicos de plata y cobre empleando el *software* XMD. Vale la pena mencionar que este *software* utiliza el algoritmo de Gear para integrar las ecuaciones de movimiento¹.

Archivos de control

Estos archivos son utilizados para la producción, calentamiento y enfriamiento de los NHs mono-metálicos con el que realizamos una simulación de DM empleando el *software* XMD² de libre acceso, además, provienen en el algunos potenciales de interacción atómico³. Este archivo de control posee la extensión *ARCHIVO.xm* y presenta la siguiente estructura:

Condiciones iniciales

Estas son las condiciones iniciales para realizar una simulación de un NH de Cu⁴.

```
# Lectura del potencial del Cu mediante un archivo externo
read cu.txt
# Generamos una caja de tres dimensiones
box 300 300 300
# Producción del nano-hilo con geometría cilíndrica
fill boundary cylinder $1 40 10.25 10.25 32.25 0 0 1
# Posiciones de la celda unitaria
fill particle 4
```

¹Un algoritmo estándar se muestra en la figura 2.7

²Este *software* es desarrollado por John Rifkin para realizar simulaciones de DM de materiales metálicos y cerámico: <http://xmd.sourceforge.net/>.

³Para incorporar el potencial tenemos dos vías, una de ellas es a través de un archivo externo cuyos valores se encuentran tabulados (realizado para los NHs de Cu) y la otra es a través de ecuaciones dentro del archivo control (realizado para los NHs de Ag).

⁴En las simulaciones hemos utilizado comandos macro (\$1, \$2, \$3, \$4 y \$5) para automatizar las tareas, los cuales sirvieron para implementar *scripts*.

```
1 0.25 0.25 0.25
1 0.25 0.75 0.75
1 0.75 0.25 0.75
1 0.75 0.75 0.25
fill go
# Seleccionamos todos los átomos
select all
# Escalamiento del parámetro de red del Cu
scale 3.615
# Seleccionamos la masa del Cu en unidades atómicas
select type 1
mass 63.55
typename 1 Cu
# Paso de tiempo de integración
dtime 2e-15
# Sin condiciones de frontera periódica
surface on x y z
# Definimos las unidades de energía
eunit eV
# Guarda la configuración atómica inicial del nano-hilo
write pdb cunw-$2.pdb
# Guarda las posiciones atómicas iniciales del nano-hilo
write file cunw-$2.pos particle
```

Proceso de calentamiento

En esta simulación calentamos al NH de Cu a la temperatura de 700 *K* .

```
# Lectura de las posiciones atómicas iniciales del nano-hilo
read cunw-$2.pos
# Guarda la variación de la energía cada 10 pasos
esave 10 heating-$3.e
# Fijamos la temperatura inicial
calc T=300
# El proceso de calentamiento se repite 81 veces hasta llegar a los 700 K
repeat 81
# Estabiliza la temperatura en T
itemp T
clamp T
# Definimos el número de pasos para cada T
cmd 500
# Escribe y guarda todo el proceso
write cor +heating-$3.cor
# Escribe en pantalla la temperatura y la energía cada cmd
write temp
```

```

write energy
# Incremento de la temperatura
calc T = T + 5
# Termina el número de repeticiones
end
# Escribe las configuraciones y posiciones atómicas del calentamiento
write pdb heating-$3.pdb
write file heating-$3.pos particle

```

Proceso de enfriamiento

Estas son las condiciones finales donde se enfría al NH de Cu⁵.

```

# Lectura de las posiciones atómicas del calentamiento
read heating-$3.pos
# El proceso de enfriamiento se repite 161 veces hasta llegar a los 300 K
repeat 161
# Estabiliza la temperatura en T
itemp T
clamp T
# El número de pasos depende de la velocidad a utilizar para cada T
cmd $5
# Escribe y guarda todo el proceso
write cor +cooling$4.cor
# Escribe en pantalla la temperatura y la energía cada cmd
write temp
write energy
# Disminución de la temperatura
calc T = T - 2.5
# Termina el número de repeticiones
end
# Escribe las configuraciones y posiciones finales del enfriamiento
write pdb cooling$4.pdb
write file cooling$4.pos particle

```

Sin embargo, para realizar el análisis estructural de los NHs mono-metálicos se utilizó el programa CMD⁶, cuyas indicaciones de su uso se encuentra en la referencia [Lobato 08]. Además, la visualización de las configuraciones atómicas se hizo mediante el programa AtomEye⁷. Por otro lado, los detalles de los demás programas utilizados en el cálculo de las propiedades estructurales y electrónicas pueden ser encontrados en los apéndices D y E de la referencia [Medrano 12], puesto que los procedimientos son similares.

⁵Aquí la ecuación de la velocidad de enfriamiento tiene la forma $\kappa = \frac{\Delta T}{cmd \times dt}$ similar a la vista en la sección 3.1.3

⁶Este programa fue proporcionado por uno de los autores, Dr. Justo Rojas Tapia.

⁷Este programa es de libre acceso (<http://li.mit.edu/Archive/Graphics/A/>) y se ejecuta de la siguiente forma: *atomeye ARCHIVO.pdb*.

Bibliografía

- [Agarwal 06] A. Agarwal, C. M. Lieber, Appl. Phys. A, **85**, 209-215, (2006).
- [Ajayan 95] P. M. Ajayan, O. Stephan, Ph. Redlich, C. Colliex, Nature, **375**, 564-567, (1995).
- [Alder 57] B. J. Alder, T. E. Wainwright, J. Chem. Phys., **27**, 1208-1209, (1957).
- [Andersen 80] H. C. Andersen, J. Chem. Phys., **72**, 2384-2393, (1980).
- [Ashcroft 76] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Harcourt, Inc., 1976).
- [Baletto 05] F. Baletto, R. Ferrando, Rev. mod. Phys., **77**, 371-423, (2005).
- [Bilalbegović 00a] G. Bilalbegović, Solid State Commun., **115**, 73-76, (2000).
- [Bilalbegović 00b] G. Bilalbegović, Comput. Mater. Sci., **18**, 333-338, (2000).
- [Bilalbegović 98] G. Bilalbegović, Phys. Rev. B, **58**, 15412-15415, (1998).
- [Bönnemann 01] H. Bönnemann, R. M. Richards, Eur. J. Inorg. Chem., **10**, 2455-2480, (2001).
- [Bruno 07] M. Bruno, M. Palummo, S. Ossicini, R. Del Sole, Surface Science, **601**, 2707-2711, (2007).
- [Campos 08] L. C. Campos, M. Tonezzer, A. S. Ferlauto, V. Grillo, R. Magalhães-Paniago, S. Oliveira, L. O. Ladeira, R. G. Lacerda, Adv. Mater., **20**, 1499, (2008).
- [Carter 08] D. J. Carter, J. D. Gale, B. Delley, C. Stampfl, Phys. Rev. B, **77**, 115349, (2008).
- [Chan 08] C. K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. Mcilwrath, X. F. Zhang, R. A. Huggins, Y. Cui, Nature Nanotechnology, **3**, 31-35, (2008).
- [Chang 03] Y. Q. Chang, D. B. Wang, X. H. Luo, X. Y. Xu, X. H. Chen, L. Li, C. P. Chen, R. M. Wang, J. Xu, D. P. Yu, Appl. Phys. Lett., **83**, 4020-4022, (2003).
- [Chen 02] G. Chen, A. Shakouri, J. Heat Transfer T ASME, **124**, 242-252, (2002).

- [Chen 04] Y. Chen, X. Bian, J. Zhang, Y. Zhang, L. Wang, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, **12**, 373-379, (2004).
- [Chen 09] H. Chen, D. Shi, J. Qi, J. Jia, B. Wang, *Phys. Lett. A*, **373**, 371-375, (2009).
- [Chou 07] M. T. Chang, L. J. Chou, Y. L. Chueh, Y. C. Lee, C. H. Hsieh, C. D. Chen, Y. W. Lan, L. J. Chen, *Small*, **3**, 658-664, (2007).
- [Chung 00] S. W. Chung, J. Y. Yu, J. R. Heath, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2068-2070, (2000).
- [Cleri 93] F. Cleri, V. Rosato, *Phys. Rev. B*, **48**, 22-33, (1993).
- [Cuba 11] G. Cuba Supanta, C. V. Landauro, L. R. Medrano, J. Rojas, *Rev. Inv. Fís.*, **14**, 111402101, (2011).
- [Cui 00] Y. Cui, X. Duan, J. Hu, C. M. Lieber, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 5213-5216, (2000).
- [Cui 01a] Y. Cui, C. M. Lieber, *Science*, **291**, 851-853, (2001).
- [Cui 01b] Y. Cui, Q. Wei, H. Park, C. M. Lieber, *Science*, **293**, 1289-1292, (2001).
- [Cui 01c] Y. Cui, L. J. Lauhon, M. S. Gudiksen, J. Wang, C. M. Lieber, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 2214-2216, (2001).
- [Dai 03] Z. R. Dai, Z. W. Pan, Z. L. Wang, *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 9-24, (2003).
- [Daw 84] M. S. Daw, M. I. Baskes, *Phys. Rev. B*, **29**, 6443-6453, (1984).
- [Djurišić 06] A. B. Djurišić, Y. H. Leung, *Small*, **2**, 944-961, (2006).
- [Doyama 99] M. Doyama, Y. Kogure, *Comput. Mater. Sci.*, **14**, 80-83, (1999).
- [Dresselhaus 03] M. S. Dresselhaus, Y. M. Lin, O. Rabin, A. Jorio, A. G. Souza Filho, M. A. Pimenta, R. Saito, Ge. G. Samsonidze, G. Dresselhaus, *Mater. Sci. Eng. C*, **23**, 129-140, (2003).
- [Duan 00] X. Duan, J. Wang, C. M. Lieber, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 1116-1118, (2000).
- [Eberhardt 02] W. Eberhardt, *Surface Science*, **500**, 242-270, (2002).
- [Ercolessi 97] F. Ercolessi, *A molecular dynamics primer*, (Trieste, Italy, 1997).
- [Fan 06] H. Fan, M. Knez, R. Scholz, K. Nielsch, E. Pippel, D. Hesse, U. Gösele, M. Zacharias, *Nanotechnology*, **17**, 5157-5162, (2006).
- [Fang 07] F. Fang, D. X. Zhao, J. Y. Zhang, D. Z. Shen, Y. M. Lu, X. W. Fan, B. H. Li, X. H. Wang, *Nanotechnology*, **18**, 235604, (2007).

- [Feynman 60] R. Feynman, Transcripción reproducida con permiso de “Engineering & Science”, Vol. **23**, Núm. 5, February (1960).
- [Foiles 86] S. M. Foiles, M. I. Baskes, M. S. Daw, Phys. Rev. B, **33**, 7983-7991, (1986).
- [Gleiter 00] H. Gleiter, Acta Mater., **48**, 1-29, (2000).
- [Gould 07] H. Gould, J. Tobochnik, W. Christian, *AN INTRODUCTION TO COMPUTER SIMULATION METHODS: Applications to Physical Systems*, (Addison Wesley, 3rd edition, San Francisco, 2007).
- [Gudiksen 02] M. S. Gudiksen, L. J. Lauhon, J. Wang, D. C. Smith, C. M. Lieber, Nature, **415**, 617-620, (2002).
- [Guisbiers 07] G. Guisbiers, S. Pereira, Nanotechnology, **18**, 435710 (2007).
- [Gülseren 95] O. Gülseren, F. Ercolessi, E. Tosatti, Phys. Rev. B, **51**, 7377-7380, (1995).
- [Gülseren 98] O. Gülseren, F. Ercolessi, E. Tosatti, Phys Rev. Lett., **80**, 3775-3778, (1998).
- [Guo 11] J. Guo, B. Wen, R. Melnik, S. Yao, T. Li, Diamond & Related Materials, **20**, 551-555, (2011).
- [Haile 92] J. M. Haile, *MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION:Elementary methods*, (John Wiley & Sons, Carolina del sur, 1992).
- [Han 04] X. J. Han, M. Chen, Z. Y. Guo, J. Phys.: Condens. Matt., **16**, 705-713, (2004).
- [Harrison 05] Paul Harrison, *Quantum well, wires and dots*, (John Wiley & Sons, 2nd edition, 2005).
- [He 08] C. He, P. Zhang, Y. F. Zhu, Q. Jiang, J. Phys. Chem. C, **112**, 9045-9049, (2008).
- [Hochbaum 08] A. I. Hochbaum, R. Chen, R. D. Delgado, W. Liang, E. C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar, P. Yang, Nature, **451**, 163-168, (2008).
- [Holmes 00] J. D. Holmes, K. P. Johnston, R. C. Doty, B. A. Korgel, Science, **287**, 1471-1473, (2000).
- [Honeycutt 87] J. D. Honeycutt, H. C. Andersen, J. Phys. Chem., **91**, 4950-4963, (1987).
- [Hu 99] J. Hu, T. W. Odom, C. M. Lieber, Acc. Chem. Res., **32**, 435-445, (1999).
- [Huang 01] Y. Huang, X. Duan, Y. Cui, L. J. Lauhon, K. H. Kim, C. M. Lieber, Science, **294**, 1313-1317, (2001).
- [Huang 09] J. Huang, Q. Wan, Sensors, **9**, 9903-9924, (2009).

- [Huang 11] D. Huang, Q. Zhang, P. Qiao, *Comput. Mater. Sci.*, **50**, 903-910, (2011).
- [Ikeda 99] H. Ikeda, Y. Qi, T. Çagin, K. Samwer, W. L. Johnson, W. A. Goddard III, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 2900-2903, (1999).
- [Jansen 80] A. G. Jansen, A. P. van Gelder, P. Wyder, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **13**, 6073-6118, (1980).
- [Jelínek 08] P. Jelínek, R. Perez, J. Ortega, F. Flores, *Phys. Rev. B*, **77**, 115447, (2008).
- [Jia 07] J. Jia, D. Shi, J. Zhao, B. Wang, *Phys. Rev. B*, **76**, 165420, (2007).
- [Jing 09] Y. Jing, Q. Meng, Y. Gao, *Comput. Mater. Sci.*, **45**, 321-326, (2009).
- [Johnson 88] R. A. Johnson, *Phys. Rev. B*, **37**, 3924-3931, (1988).
- [Johnson 89] R. A. Johnson, *Phys. Rev. B*, **39**, 12554-12559, (1989).
- [Ju 04] S. P. Ju, J. S. Lin, W. J. Lee, *Nanotechnology*, **15**, 1221-1225, (2004).
- [Kang 03] J. W. Kang, H. J. Hwang, *Comput. Mater. Sci.*, **27**, 305-312, (2003).
- [Koh 06] S. J. A. Koh, H. P. Lee, *Nanotechnology*, **17**, 3451-3467, (2006).
- [Kojima 04] R. Kojima, M. Susa, *Science and Technology of Advanced Materials*, **5**, 497-502, (2004).
- [Kovtyukhova 02] N. I. Kovtyukhova, T. E. Mallouk, *Chem. Eur. J.*, **8**, 4355-4363, (2002).
- [Kramer 93] B. Kramer, A. MacKinnon, *Rep. Prog. Phys.*, **56**, 1469-1564, (1993).
- [Lakshmi 97] B. B. Lakshmi, P. K. Dorhout, C. R. Martin, *Chem. Mater.*, **9**, 857-862, (1997).
- [Lei 07] B. Lei, S. Han, C. Li, D. Zhang, Z. Liu, C. Zhou, *Nanotechnology*, **18**, 044019, (2007).
- [Li 10] Y. J. Li, W. H. Qi, B. Y. Huang, M. P. Wang, S. Y. Xiong, *Modern Physics Letters B*, **24**, 2345-2356, (2010).
- [Liang 05] H. Liang, M. Upmanyu, H. Huang, *Phys. Rev. B*, **71**, 241403(R) (2005).
- [Lieber 98] C. M. Lieber, *Solid State Commun.*, **107**, 607-616, (1998).
- [Liu 03] Z. Liu, D. Zhang, S. Han, C. Li, T. Tang, W. Jin, X. Liu, B. Lei, C. Zhou, *Adv. Mater.*, **15**, 1754-1757, (2003).
- [Liu 07] J. Liu, J. Z. Zhao, Z. Q. Hu, *Mater. Sci. Eng. A*, **452-453**, 103-109, (2007).
- [Liu 98] K. Liu, C. L. Chien, P. C. Searson, *Phys. Rev. B*, **58**, R14681-R14684, (1998).

- [Lobato 08] I. Lobato, J. Rojas, Rev. Inv. Fís., **11**, 1, 43-48, (2008).
- [Lobato 09] I. Lobato, J. Rojas, C. V. Landauro, J. Torres, J. Phys.: Condens. Matt., **21**, 055301, (2009).
- [Maeng 08] J. Maeng, G. Jo, S. S. Kwon, S. Song, J. Seo, S. J. Kang, D. Y. Kim, T. Lee, Appl. Phys. Lett., **92**, 233120, (2008).
- [Mansikka-aho 93] J. Mansikka-aho, M. Manninen, E. Hammarén, Phys. Rev. B, **47**, 10675-10684, (1993).
- [Makeev 06] M. A. Makeev, D. Srivastava, Phys. Rev. B, **74**, 165303, (2006).
- [Medaboina 07] D. Medaboina, V. Gade, S. K. R. Patil, S. V. Khare, Phys. Rev. B, **76**, 205327, (2007).
- [Medrano 09] L. R. Medrano, C. V. Landauro, J. Rojas, J. Torres, A. Guzmán, S. Reategui, J. Arroyo, Rev. Per. Quím. Ing. Quím., **12**, 78-83, (2009).
- [Medrano 10a] L. R. Medrano, C. V. Landauro, J. Rojas, Rev. Inv. Fís., **13**, 101302104, (2010).
- [Medrano 10b] L. R. Medrano Sandonas, *Influencia de desorden sobre la distribución de separación de niveles electrónicos de nanopartículas de plata* (Tesis de Licenciatura, FCF-UNMSM, Lima-Perú, 2010).
- [Medrano 12] L. R. Medrano Sandonas, *Influencia del desorden sobre la estructura atómica y las propiedades electrónicas de nano-partículas mono-metálicas de Cu y Ag* (Tesis de Maestría, FCF-UNMSM, Lima-Perú, 2012).
- [Medrano 13] L. R. Medrano, C. V. Landauro, Physica B, **412**, 122-125, (2013).
- [Mendelev 03] M. I. Mendelev, S. Han, D. J. Srolovitz, G. J. Ackland, D. Y. Sun, M. Asta, Philos. Mag., **83**, 3977-3994, (2003).
- [Metropolis 53] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller, J. Chem. Phys., **21**, 1087-1092, (1953).
- [Miao 05] L. Miao, V. R. Bhethanabotla, B. Joseph, , Phys. Rev. B, **72**, 134109, (2005).
- [Molina 01] R. A. Molina, *Caos cuántico en sistemas Hamiltonianos de muchos cuerpos* (Tesis de Doctorado, Facultad de Ciencias Físicas, Madrid-España, 2001).
- [Moore 65] G. E. Moore, Electronics Magazine, Vol. **38**, Num. 8, April (1965).
- [Morales 98] A. M. Morales, C. M. Lieber, Science, **279**, 208-211, (1998).
- [Muller 92] C. J. Muller, J. M. Ruitenbeek, L. J. Jongh, Physica C, **191**, 485-504, (1992).

- [Ng 03] H. T. Ng, J. Li, M. K. Smith, P. Nguyen, A. Cassell, J. Han, M. Meyyappan, *Science*, **300**, 1249, (2003).
- [Niederberger 07] M. Niederberger, *Acc. Chem. Res.*, **40**, 793-800, (2007).
- [Noid 97] D. W. Noid, R. E. Tuzun, B. Sumpter, *Nanotechnology*, **8**, 119-125, (1997).
- [Noy 02] A. Noy, A. E. Miller, J. E. Klare, B. L. Weeks, B. W. Woods, J. J. DeYoreo, *Nano Lett.*, **2**, 109-112, (2002).
- [Opitz 02] J. Opitz, P. Zahn, I. Mertig, *Phys. Rev. B*, **66**, 245417, (2002).
- [Park 04] J. Park, K. An, Y. Hwang, J. G. Park, H. J. Noh, J. Y. Kim, J. H. Park, N. M. Hwang, T. Hyeon, *Nat. Mater.*, **3**, 891-895, (2004).
- [Park 08] W. Park, G. Zheng, X. Jiang, B. Tian, C. M. Liber, *Nano Lett.*, **8**, 3004-3009, (2008).
- [Pascual 95] J. I. Pascual, J. Méndez, J. Gómez-Herrero, A. M. Baró, N. García, U. Landman, W. D. Luedtke, E. N. Bogachek, H. P. Cheng, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **13**, 1280-1284, (1995).
- [Peláez 06] S. Peláez, P. García-Morales, P. A. Serena, *Phys. Status Solidi A*, **203**, 1248-1253, (2006).
- [Peláez 09] S. Peláez, C. Guerrero, R. Paredes, P. A. Serena, P. García-Morales, *Phys. Status Solidi C*, **6**, 2133-2138, (2009).
- [Qi 01] Y. Qi, T. Çağın, W. L. Johnson, W. A. Goddard III, *J. Chem. Phys.*, **115**, 385-394, (2001).
- [Qi 08] W. H. Qi, B. Y. Huang, M. P. Wang, F. X. Liu, Z. M. Yin, *Comput. Mater. Sci.*, **42**, 517-524, (2008).
- [Rao 04] *The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, edited by C. N. R. Rao, A. Müller, A. K. Cheetham (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2004).
- [Rieth 98] T. Rieth, M. Schreiber, *J. Phys.: Condens. Matter*, **10**, 783-800, (1998).
- [Sakurai 11] J. J. Sakurai, J. Napolitano, *Modern Quantum Mechanics*, (Addison-Wesley, 2nd edition, San Francisco, 2011).
- [Sankaranarayanan 07] S. K. R. S. Sankaranarayanan, V. R. Bhethanabotla, B. Joseph, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 2430-2439, (2007).
- [Sattler 11] *HANDBOOK OF NANOPHYSICS: Nanotubes and Nanowires* edited by Klaus D. Sattler (CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2011).

- [Serena 02] P. A. Serena, "Nanociencia y Nanotecnología: Aspectos generales", Encuentros Multidisciplinares, Núm. 12 Septiembre-Diciembre (2002).
- [Serena 03] P. A. Serena, A. Correia, "Nanotecnología: El motor de la próxima revolución tecnológica", Apuntes de Ciencia y Tecnología, Núm. 9, 32-42 (2003).
- [Shibuta 11] Y. Shibuta, T. Suzuki, Chem. Phys. Lett., **502**, 82-86, (2011).
- [Solhjoo 12] S. Solhjoo, A. Simchi, H. Aashuri, Transactions of Mechanical Engineering, **36**, 13-23, (2012).
- [Son 11] J. Y. Son, Y. S. Shin, Y. H. Shin, Electrochem. Solid-State Lett., **14**, H397-H399, (2011).
- [Stern 06] E. Stern, G. Cheng, S. Guthrie, D. Turner-Evans, E. Broomfield, B. Lei, C. Li, D. Zhang, C. Zhou, M. A. Reed, Nanotechnology, **17**, S246-S252, (2006).
- [Sun 07] C. Q. Sun, Progress in Solid State Chemistry, **35**, 1-59, (2007).
- [Sutrakar 08] V. K. Sutrakar, D. R. Mahapatra, J. Phys.: Condens. Matt., **20**, 335206, (2008).
- [Tegart 05] G. Tegart, "El fascinante mundo de lo pequeño", Vol. 7, TREND MANAGEMENT, 84-92, Junio-Julio (2005).
- [Tian 07] B. Tian, X. Zheng, T. J. Kempa, Y. Fang, N. Yu, G. Yu, J. Huang, C. M. Lieber, Nature, **449**, 885-890, (2007).
- [Tian 08] Z. A. Tian, R. S. Liu, H. R. Liu, C. X. Zheng, Z. Y. Hou, P. Peng, J. Non-Cryst. Solids, **354**, 3705-3712, (2008).
- [Torres 09] Juan José Torres Vega, *Implementación del método de recursión para el estudio de la densidad de estados electrónicos de sistemas complejos* (Tesis de Licenciatura, FCF-UNMSM, Lima-Perú, 2009).
- [Umar 05] A. Umar, S. H. Kim, Y. S. Lee, K. S. Nahm, Y. B. Hahn, J. Cryst. Growth, **282**, 131-136, (2005).
- [Vayssieres 01] L. Vayssieres, N. Beermann, S. E. Lindquist, A. Hagfeldt, Chem. Mater., **13**, 4395-4398, (2001).
- [Wagner 61] R. S. Wagner, R. G. Treuting, J. Appl. Phys., **32**, 2490-2491, (1961).
- [Wagner 64] R. S. Wagner, W. C. Ellis, Appl. Phys. Lett., **4**, 89-90, (1964).
- [Wang 01a] B. Wang, S. Yin, G. Wang, A. Buldum, J. Zhao, Phys. Rev. Lett., **86**, 2046-2049, (2001).
- [Wang 01b] B. Wang, S. Yin, G. Wang, J. Zhao, J. Phys.: Condens. Matt., **13**, L403-L408, (2001).

- [Wang 02] J. Wang, X. Chen, G. Wang, B. Wang, W. Lu, J. Zhao, Phys. Rev. B, **66**, 085408, (2002).
- [Wang 03a] Z. L. Wang, Adv. Mater., **15**, 432-436, (2003).
- [Wang 03b] B. Wang, G. Wang, Y. Ren, H. Sun, X. Chen, J. Zhao, J. Phys.: Condens. Matt., **15**, 2327-2334, (2003).
- [Wang 10] L. Wang, C. Peng, J. Gong, Physica B, **405**, 1721-1724, (2010).
- [Weinberger 10] C. R. Weinberger, W. Cai, J. Mech. Phys. Solids, **58**, 1011-1025, (2010).
- [Wen 04] Y. H. Wen, Z. Z. Zhu, R. Zhu, G. F. Shao, Physica E, **25**, 47-54, (2004).
- [Wen 10a] Y. H. Wen, Y. Zhang, Q. Wang, J. C. Zheng, Z. Z. Zhu, Comput. Mater. Sci., **48**, 513-519, (2010).
- [Wen 10b] Y. H. Wen, Q. Wang, K. M. Liew, Z. Z. Zhu, Phys. Lett. A, **374**, 2949-2952, (2010).
- [Wolf 06] E. L. Wolf, *Nanophysics and Nanotechnology: An Introduction to Modern Concepts in Nanoscience. Second Edition* (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2006).
- [Wong 07] Y. Mao, T. J. Park, F. Zhang, H. Zhou, S. S. Wong, Small, **3**, 1122-1139, (2007).
- [Wu 01] Y. Wu, P. Yang, J. Am. Chem. Soc., **123**, 3165-3166, (2001).
- [Wu 04] H. A. Wu, Comput. Mater. Sci., **31**, 287-291, (2004).
- [Wu 06] H. A. Wu, Mech. Res. Commun., **33**, 9-12, (2006).
- [Xia 03] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, H. Yan, Adv. Mater., **15**, 353-389, (2003).
- [Yang 02] P. Yang, H. Yang, S. Mao, R. Russo, J. Johnson, R. Saykally, N. Morris, J. Pham, R. He, H. J. Choi, Adv. Funct. Mater., **12**, 323-331, (2002).
- [Yang 07] Y. Yang, X. W. Sun, B. K. Tay, J. X. Wang, Z. L. Dong, H. M. Fan, Adv. Mater., **19**, 1839-1844, (2007).
- [Yarnell 73] J. L. Yarnell, M. J. Katz, R. G. Wenzel, Phys. Rev. A, **7**, 2130-2144, (1973).
- [Yaro 08] S. M. Yaro Medina, *Estudio experimental del cuasicristal $i\text{-Al}_6\text{Cu}_2\text{Fe}_{13}$ y cálculo de la conductividad electrónica en modelos afines* (Tesis de Licenciatura, FCF-UNMSM, Lima-Perú, 2008).
- [Yuan 12] F. Yuan, L. Huang, J. Non-Cryst. Solids, **358**, 3481-3487, (2012).

- [Zabala 02] N. Zabala, M. J. Puska, A. Ayuela, H. Raebiger, R. M. Nieminen, J. Magnetism and Magnetic Mater., **249**, 193-199, (2002).
- [Zhang 04] H. Y. Zhang, X. Gu, X. H. Zhang, X. Ye, X. G. Gong, Phys. Lett. A, **331**, 332-336, (2004).
- [Zhang 09] Z. Zhang, J. Gao, L. M. Wong, J. G. Tao, L. Liao, Z. Zheng, G. Z. Xing, H. Y. Peng, T. Yu, Z. X. Shen, C. H. A. Huan, S. J. Wang, T. Wu, Nanotechnology, **20**, 135605, (2009).
- [Zhao 03] J. Zhao, C. Buia, J. Han, J. P. Lu, Nanotechnology, **14**, 501-504, (2003).
- [Zheng 04] G. Zheng, W. Lu, S. Jin, C. M. Lieber, Adv. Mater., **16**, 1890-1893, (2004).
- [Zhou 03] X. T. Zhou, J. Q. Hu, C. P. Li, D. D. D. Ma, C. S. Lee, S. T. Lee, Chem. Phys. Lett., **369**, 220-224, (2003).
- [Zhou 05] G. Zhou, Q. Gao, Solid State Commun., **136**, 32-35, (2005).
- [Zhou 06] G. Zhou, Q. Gao, Solid State Commun., **138**, 399-403, (2006).

Agradecimientos

El presente trabajo no hubiera sido posible sin la ayuda de numerosas personas a quienes van mis sinceros agradecimientos y un gran aprecio expresado en las siguientes líneas.

Primeramente quisiera dar las gracias a mi asesor de tesis, el profesor Dr. Carlos V. Landauro Sáenz, por brindarme su amistad, confianza, conocimientos, consejos adecuados y sobre todo su paciencia durante el tiempo que nos conocemos.

En segundo lugar y de la misma manera agradezco a mi amigo y colega Mg. Leonardo R. Medrano Sandonas, por su apoyo y aporte de valiosas discusiones y sugerencias para el desarrollo de varios trabajos expuestos en diferentes eventos, por supuesto incluyendo el desarrollo de la tesis. En la misma manera, deseo agradecer al profesor Dr. Justo Rojas Tapia por haberme otorgado sus conocimientos de simulación de dinámica molecular, cuyas herramientas ayudaron para el desarrollar de la tesis.

Seguidamente expreso mis agradecimientos a los integrantes (compañeros, amigos y profesores) del Grupo de Investigación de Materia Condensada (GIMC) de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, por las diversas discusiones y conocimientos aprendidos que ayudaron de alguna manera en la finalización de este trabajo, además ayudaron a fortalecer las ideas de diferentes tópicos dentro de la Física de Materia Condensada.

A mi familia, padres y hermano por todo el apoyo humano brindado no solamente durante estos años de trabajo, prácticamente lejos de ellos, si no durante los años desde que inicié a estudiar Física. ¡GRACIAS POR CREER EN LO QUE YO HAGO! .

Finalmente, y no menos importante quiero agradecer a la asociación **Familia Zuñiga y Rivero** por el apoyo financiero otorgado para los estudios de maestría mediante la Unidad de Post-Grado de la Facultad de Ciencias Físicas de la UNMSM, lo cual facilitó el desarrollo del presente trabajo de tesis permitiendome participar en diferentes eventos nacionales.